



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



06641585 6

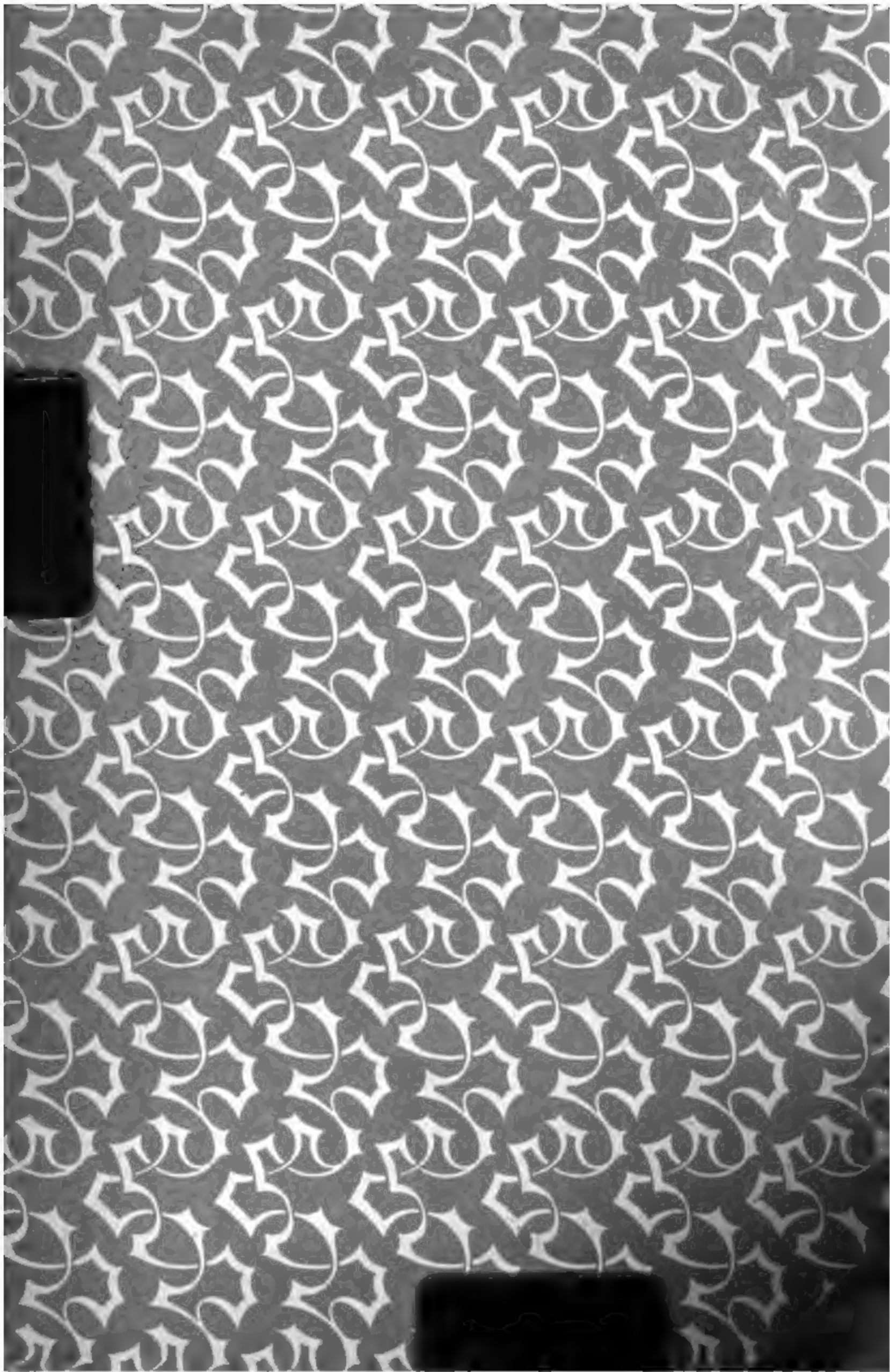
OSTWALD-LUTHER

—

PHYSIKO-CHEMISCHE
MESSUNGEN

ZWEITE AUFLAGE

VERLAG VON J. NEUBAUER 1917





HAND- UND HÜLFSBUCH
ZUR AUSFÜHRUNG
PHYSIKO-CHEMISCHER MESSUNGEN

ZWEITE AUFLAGE

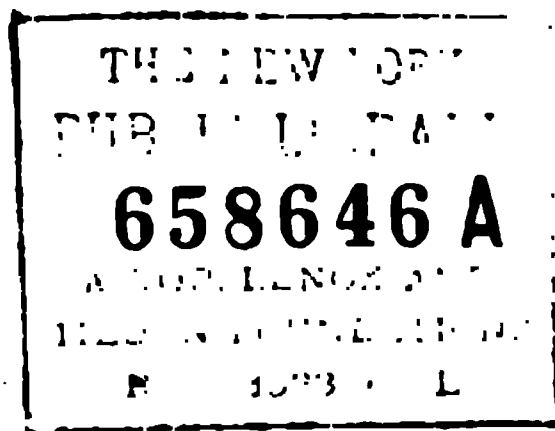
VON

W. OSTWALD R. LUTHER
DIREKTOR SUBDIREKTOR
DES PHYSIKALISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT 319 FIGUREN IM TEXT

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES
INSTITUT
LEIPZIG

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1902



Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung, werden vorbehalten.

UNIVERSITY
OF
WÜRZBURG

Vorwort zur ersten Auflage.

Zunächst zur Erleichterung meiner eigenen Unterrichtsarbeit, sodann aber in der Absicht, die Ausführung physiko-chemischer Untersuchungen von seiten anderer Chemiker und Physiker zu fördern, habe ich in dem vorliegenden Buche eine Zusammenstellung dessen zu geben versucht, was zur Durchführung sachgemässer Versuche und genauer Messungen auf diesem Gebiete von Belang ist. Konnte ich mich hierbei zum Teil auf vorhandene Litteratur, insbesondere das klassische Werk von F. Kohlrausch soweit stützen, dass mit freundlicher Erlaubnis des Herrn Verfassers ein ganzer Abschnitt (S. 48—51), sowie einige Tabellen herüber genommen wurden, so ist doch Zweck und Inhalt eines Buches, wie ich es zunächst in meinem Laboratorium brauchte, hinlänglich verschieden von dem der vorhandenen Werke, um meiner Arbeit einen Platz neben diesen zu gewähren. Ich habe nicht den Anfänger im Auge gehabt, welcher im Begriffe steht, sich einerseits erst die erforderliche Handgeschicklichkeit zur Ausführung von Versuchen, andererseits eine genauere Anschauung von dem Verlauf der wichtigsten Erscheinungen zu erwerben, sondern vielmehr den Chemiker und Physiker, welcher den gebräuchlichen Kursus seines Faches bereits ganz oder grösstenteils erledigt hat, und das Bedürfnis empfindet, sich mit den Hilfsmitteln des gegenwärtig zu so grosser Bedeutung gelangten Grenzgebietes vertraut zu machen. Nicht weniger hoffe ich dem Techniker von Nutzen zu sein, welcher in der Zeit seiner Ausbildung nicht Gelegenheit zur Erlernung der neueren Methoden gehabt zu haben pflegt, während ihre praktische Wichtigkeit in den verschiedensten Gebieten ausser Frage steht.

Aus diesem Zweck ergab sich die Notwendigkeit, zunächst die so überaus wichtige Angelegenheit der Beurteilung der möglichen Fehler oder der erforderlichen Genauigkeit der Messungen und

38x216

Rechnungen überall in den Vordergrund zu rücken, zumal es bei dem durchschnittlichen Chemiker auch noch heute in diesem Punkte oft etwas bedenklich aussieht. Ferner aber ist es der physikalischen Chemie noch eigentümlich, dass ihre Methoden und Hilfsmittel sich überaus schnell erweitern und verändern; der Experimentator auf diesem Gebiete muss daher über einen grossen Vorrat an Hilfsmitteln, Handgriffen und praktischen Vorteilen verfügen können, um den stets wechselnden Aufgaben gegenüber gerüstet zu sein. Ich habe daher der Erwähnung und Schilderung derartiger praktischer Dinge einen breiten Raum gewährt. Es geschah dies zunächst, um gegen die heute so verbreitete Hilflosigkeit anzukämpfen, dass um jede Kleinigkeit der Mechaniker in Anspruch genommen werden muss, weil man sich nicht getraut, ein Loch zu bohren oder einen Draht anzulöten. Dazu muss ich freilich gestehen, dass mich aus meinen Kinderjahren eine ausgesprochene Freude am „Basteln“ an mannigfaltiger Handarbeit durch das Leben begleitet hat; einen grossen Teil meiner Untersuchungen habe ich mit selbstgefertigten Apparaten durchgeführt, und die Vorteile, welche ich davon gehabt habe, sind so erheblich, dass ich dringend wünsche, sie auch meinen Mitarbeitern und Fachgenossen zuzuwenden.

Ein Buch, wie das vorliegende, kann auf Vollständigkeit natürlich keinen Anspruch machen. Es wird unzweifelhaft viele Handgriffe und Hilfsmittel geben, welche ich nicht gekannt und erwähnt habe, und für manche der besprochenen Grössen mögen einfachere oder genauere Messmethoden vorhanden sein. Ich erbitte mir in dieser Beziehung dringend die Hilfe der Fachgenossen, in deren Hände das Buch gelangt und werde für jeden Wink zu seiner künftigen Verbesserung dankbar sein.

Die Tabellen habe ich auf das Notwendigste beschränkt, da in nächster Zeit eine neue Auflage des überaus sorgfältigen Tabellenwerks von Landolt und Börnstein erscheinen soll, in welcher alles Erforderliche zu finden sein wird. Durch den jedem Exemplar beigelegten zweiten Abdruck der Tabellen auf einzelnen Blättern hoffe ich die Brauchbarkeit des Buches erhöht zu haben, da man dadurch bei laufender Arbeit nicht immer den ganzen Band in aufgeschlagenem Zustande vor sich zu haben braucht.

Herrn Dr. M. L. Blanc und Dr. L. Wagner bin ich für ihre Unterstützung beim Lesen der Korrekturen zu Dank verpflichtet.

Leipzig, 10. Juli 1893.

W. Ostwald.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Nachdem die erste Auflage des vorliegenden Buches vergriffen war, hat es längere Zeit im Buchhandel gefehlt, da der Verfasser durch andere Arbeiten an der Herstellung einer zweiten Ausgabe verhindert war. Auch hätte dieser Zustand noch längere Zeit fortbestehen müssen, wenn nicht in Herrn Dr. Luther sich ein in jeder Beziehung geeigneter Bearbeiter gefunden hätte. Durch seine andauernde Thätigkeit, zuerst als Assistent, sodann als Subdirektor am Leipziger Physikalisch-chemischen Institut ist er nicht nur mit den Methoden des Gebietes und ihrer Entwicklung bis in die jüngste Zeit nach allen Richtungen vertraut geworden, sondern er hat auch durch den täglichen und unmittelbaren Verkehr mit den Praktikanten die ausgiebigste Gelegenheit zur Erprobung derjenigen Verfahren gehabt, welche auch in weniger geübten Händen die Erreichung sicherer Ergebnisse verbürgen. So ist denn die vorliegende Ausgabe in vieler Hinsicht ein neues Buch geworden, und es ist zu hoffen, dass der Umstand seiner Entstehung aus der fünfzehnjährigen Praxis eines grossen Instituts ihm in höherem Masse den Charakter eines erprobten Ratgebers verleihen wird, als dies in der ersten Auflage erreicht war.

Die gemeinschaftliche Arbeit ist im vorliegenden Falle derart ausgeführt worden, dass die beiden Verfasser zunächst an der Hand der älteren Ausgabe die vorzunehmenden Änderungen und Erweiterungen festgestellt haben, und dass der hierauf von Dr. Luther hergestellte Text nochmals einer gemeinsamen Beratung unterzogen wurde. Die Hauptarbeit ist hiernach dem zweiten Verfasser zu gefallen, von dem auch die Mehrzahl der Vorschläge zur Erweiterung des Inhaltes ausging. Ihm kommt demgemäss auch der Bericht über die entsprechenden Einzelheiten zu.

W. Ostwald.

Bezüglich des Zweckes und des Rahmens dieser zweiten Auflage gilt dasselbe was im Vorwort zur ersten Auflage gesagt ist. Nur musste der Rahmen etwas weiter gewählt werden. Wesentlich

geändert, zum Teil neu eingefügt wurden dementsprechend die Kapitel über Temperaturmessungen mit dem Quecksilberthermometer, über elektromotorische Messungen, über Bestimmung der Überführungszahl, über Anwendung der physiko-chemischen Methoden zu Konstitutionsbestimmungen und zur Ermittlung von Gleichgewichten. Der Anhang, welcher ein Verzeichnis der im hiesigen Institut obligatorischen Übungen enthält, wird vielleicht diesem oder jenem Fachgenossen beim Unterricht von Nutzen sein können.

Einem etwaigen Mangel an Ausführlichkeit der Behandlung sollen die Litteraturhinweise steuern. Hierbei sind vor allem praktische Gesichtspunkte massgebend gewesen: es sind in erster Linie solche Publikationen zitiert, in denen die betreffende Methode ausführlich beschrieben ist, oder aber solche, in denen sich Litteraturzusammenstellungen finden. Im Interesse der Zugänglichkeit sind hauptsächlich deutsche Publikationen berücksichtigt.

Auf die Lehrbücher von Ostwald, Nernst, Kohlrausch u. s. w. ist im Text nicht besonders hingewiesen, doch versteht es sich wohl von selbst, dass Niemand versäumen darf, diese Quellen, insbesondere das vorzügliche Lehrbuch der praktischen Physik von Kohlrausch stets mit zu Rate zu ziehen.

Die Tabellen sind durchgängig revidiert, z. T. Neuberechnet worden. Hierbei sind in erster Linie die Arbeiten der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt berücksichtigt worden. Die mitgeteilten Zahlen decken sich zum allergrössten Teil mit den von Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik. 9. Aufl., angegebenen. Wo Abweichungen vorliegen, sind soweit möglich, die Grundlagen der Neuberechnung mitgeteilt. Die in Tabelle Seite 195, angegebenen Werte für die spezifische Wärme des Wassers sowie für das mechanische Wärmeäquivalent weichen von den von Warburg vorgeschlagenen ab. Der Weg, welcher zu der Annahme der mitgeteilten Zahlen führt, soll an anderer Stelle ausführlich angegeben werden.

Von einer Separatbeilage der Tabellen, wie bei der ersten Auflage wurde abgesehen, da sich diese Einrichtung als nicht sehr praktisch erwiesen hat. Dafür ist am Ende des Registers eine alphabetisch geordnete Zusammenstellung sämtlicher im Text vorkommenden Tabellen und Zahlenangaben angefügt.

Auf das alphabetische Inhaltsverzeichnis ist überhaupt eine beträchtliche Sorgfalt verwendet worden, da erfahrungsmässig bei einem Buche, wie das vorliegende, ein gutes Register einen wesentlichen Bestandteil ausmacht.

An dem Lesen der Korrekturen haben sich die Herrn Dr. Dr. Bodenstein, Böttger, Brauer und Gros mit unermüdlichem Eifer beteiligt. Viele wichtige Bemerkungen rühren von ihnen her. Die neuen Figuren sind zum grössten Teil von Herrn Dr. Brauer und Herrn cand. Morse angefertigt. Ihnen allen sei an dieser Stelle der aufrichtigste Dank ausgesprochen.

Leipzig, Juni 1902.

R. Luther.

Inhalt.

	Seite
Erstes Kapitel: Das Rechnen	I
Allgemeines 1. Einleitende Rechnungen 1. Einfache Messungen 3. Zusammengesetzte Messungen 4. Berechnung der Messungen 6. Mittlerer Fehler der Beobachtung und des Mittelwertes 7. Zusammengesetzte Fehler 8. Zufällige und konstante Fehler 10. Wahrscheinlicher Wert eines konstanten Intervalls 12. Korrekturen 12. Ausführung graphischer Interpolationen 14. Benutzung der Korrekturen 16. Mehrfache Korrekturen 16. Regeln für das Zahlenrechnen 18. Angenähertes Rechnen 21. Rechenhilfsmittel 21. Rechenschieber 22. Herstellung eines Rechenschiebers 24. Tabelle für die Mutterteilung des Rechenschiebers 26. Logarithmische Rechentafel 27. Andere Hilfsmittel 28.	
Zweites Kapitel: Längenmessung	29
Allgemeines 29. Die Teilmaschine 29. Teilungen auf Glas 31. Das Ätzen in Glas 33. Prüfung der Teilmaschine 34. Andere Teilvorrichtungen 35. Willkürliche Einheit 37. Längenmessung 38. Die Ablesung 41. Feine Ablesung. Nonius und Mikroskop 43. Flächenmessungen 45. Volummessungen 45. Winkelmessungen 46.	
Drittes Kapitel: Wägung	46
Die Wage 46. Die Wägung 49. Auftrieb der Luft 52. Die Gewichte 55. Bestimmung der Masse mit der Wage 59.	
Viertes Kapitel: Messung und Regulierung der Temperatur	60
Temperaturskalen 60. Vergleich der verschiedenen Skalen 60. Messapparate 61. Genauigkeit der Temperaturmessung 61. Quecksilberthermometer 62. Die Nachwirkungserscheinungen 62. Der herausragende Faden 65. Der tote Gang 66. Die Ablesung 68. Die Einstellungszeit 68. Bestimmung einer Temperatur mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometers 68. Eispunktsbestimmung 70. Aichung des Quecksilberthermometers 70. Vergleich eines Thermometers mit einem Normalthermometer 70. Aichung mit Hilfe einer Reihe von Fixpunkten 71.	

Aichung des Thermometers durch Kalibrieren der Kapillare 72. Der Siedepunkt 76. Reduktion auf das Gasthermometer 77. Quecksilberthermometer für höhere Temperaturen 78. Die Bestimmung sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen sowie sehr kleiner Temperaturdifferenzen 78. Das Luftthermometer 78.

Fünftes Kapitel: Thermostaten 78

Schmelztemperaturen 78. Siedetemperaturen 80. Thermostaten mit konstantem Temperaturgefälle (Wärmefluss) 84. Selbstthätige Temperaturregulation 84. Der Reguliermechanismus 86. Heizung 87. Gasregulatoren 89. Dampfregulatoren 89. Flüssigkeitsregulatoren 91. Thermostaten mit festen Körpern 93. Elektromagnetische Regulatoren 94. Temperaturen unter Zimmertemperatur 96. Das Bad 97. Das Rührwerk 98. Kleine Motoren 100.

Sechstes Kapitel: Glasblasen 102

Allgemeines 102. Röhren schneiden 103. Erhitzen einer Röhre. Drehen 105. Röhren ausziehen 106. Röhren schliessen 107. Kugeln blasen 107. Röhren zusammensetzen 108. T-Röhren 110. Röhren biegen 110. Ränder umlegen 111. Platindrähte einschmelzen 111. Platin schweissen und löten 113. Kitten 113.

Siebentes Kapitel: Druckmessungen 115

Manometer 115. Ablesen von Quecksilberhöhen 116. Vakuum-Mannometer 119. Barometer 120. Höhere Drucke 122. Federmanometer 123. Kolbenmanometer 125.

Achtes Kapitel: Volum und Dichte 126

Allgemeines 126. Volummessung 127. Reinigung des Quecksilbers 130. Geräte zur Volumbestimmung 132. Geteilte Pipetten 140. Messkolben und Cylinder 140. Dichte oder spezifisches Gewicht 141. Pyknometer 141. Wägung von Glasgefässen 143. Dichtebestimmung mit der Pipette 144. Hydrostatische Wage 144. Der versenkte Schwimmer 146. Feste Körper 146. Methode des Schwebens 148. Gase. Allgemeines über das spezifische Gewicht und Volum derselben 150. Bestimmung der Gasdichte 151. Luftpumpen, Hähne, Schliffe, Gasometer 152. Indirekte Gaswägung 155. Messung eines Gasvolums 155. Ausflussmethode 157. Bestimmung der Dampfdichte nach dem Verdrängungsverfahren 158. Verfahren von Dumas 161. Verfahren von Gay-Lussac und Hofmann 162. Kalibrierung von Gasmessröhren 163.

Neuntes Kapitel: Wärmeausdehnung, Siedepunkt, Dampfdrucke und kritische Grössen 165

Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten 165. Bestimmung des Molekularvolums von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt 170. Dampfdruck, Siedepunkt 172. Statische Methode der Dampfdruckmessung 172. Indirekte statische Methoden 174. Dynamische Methode. Siedepunkt 174. Siedepunkte von Lösungen oder Gemengen 177. Siedeerleichterer 178. Druckmessung 179. Die Genauigkeit einer Siedepunktsbestimmung 180. Zur Bestimmung des Teildruckes der Bestandteile eines Gemenges 180. Schmelzpunkt und Gefrierpunkt 180. Umwandlungstemperatur 181. Kritische Grössen 181. Kritischer Druck 184.

Zehntes Kapitel: Kalorimetrische Arbeiten 187

Allgemeines 187. Genauigkeit kalorimetrischer Messungen 188. Kalorimeter 188. Die Wärmekapazität des Kalorimeters 191. Die Wärmeinheit 194. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung 196. Spezifische Wärmen 201. Spezifische Wärme von Gasen 206. Schmelzwärme 206. Indirekte Bestimmung der Schmelzwärme 207. Dampfwärme 207. Indirekte Bestimmung der Verdampfungswärme 210. Lösungswärme 211. Kalorimeter mit Reaktionskammer 212. Reaktionen in verdünnten Lösungen 212. Verbrennungswärme 214. Das Eiskalorimeter 217.

Elftes Kapitel: Optische Messungen 220

Brechungskoeffizienten. Allgemeines 220. Das Spektrometer von Meyerstein 221. Das Spektrometer von Abbe 224. Das Refraktometer von Pulfrich 225. Das Refraktometer von Abbe 229. Differenz-Refraktometer 230. Verwendung des Brechungskoeffizienten zu analytisch-chemischen Zwecken 230. Licht von bestimmter Wellenlänge 231. Die Refraktionskonstanten 233. Dispersion 234. Spektralbeobachtungen 235. Erzeugung der Spektren 236. Spalt. Stellung der Lichtquelle zum Apparat 237. Spektrophotographie 238. Photographische Aufnahmen 241. Kolorimetrie 246. Spektrokolorimetrie und Spektrophotometrie 250. Drehung der Polarisationssebene 254. Die Beobachtungsröhren 257. Fluoreszenz und Opaleszenz 259.

Zwölftes Kapitel: Innere Reibung, Oberflächenspannung und Diffusion 259

Innere Reibung 259. Relative Reibung 260. Oberflächenspannung 262. Molekulare Oberflächenenergie. Assoziationsfaktor 267. Diffusionskoeffizienten 268.

Dreizehntes Kapitel: Löslichkeit 269

Allgemeines 269. Flüssigkeiten in Gasen 270. Feste Stoffe 273. Lösungen in Flüssigkeiten. Gase 274. Die Herstellung gasfreier Flüssigkeiten 276. Chemische Methoden 277. Flüssigkeiten in Flüssigkeiten 278. Feste Stoffe in Flüssigkeiten 279. Bestimmung von Ionenkonzentrationen durch Löslichkeitsverminderung 286. Bestimmung der Lösungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit 286. Löslichkeitsbestimmungen von veränderlichen Stoffen 286. Teilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln 287.

Vierzehntes Kapitel: Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen 287

Allgemeines 287. Methode der Gefrierpunktserniedrigung 288. Beckmannsches Thermometer 290. Herstellung der Lösungen 292. Impfstift 293. Hygroskopische Lösungsmittel 293. Die Berechnung der Versuche 295. Die Genauigkeit 297. Ausfrieren fester Lösungen 297. Gefrierpunkte und Gefrierpunktserniedrigungen sehr konzentrierter Lösungen 297. Gefrierpunkts-Bestimmungen mit Lösungsmittel-Gemengen 297. Genaueres Verfahren 298. Die Siedemethode 301. Lösungsmittelgemenge 307. Lösungen flüchtiger Stoffe 307.

Andere Methoden zur Bestimmung der Siedepunktserhöhung 308. Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckerniedrigung 308. Gasströme, Luftpumpen und Ähnliches 310.

Fünfzehntes Kapitel: Elektrische Messungen. Allgemeines. Technisches 314

Elektrische Grössen und Einheiten 314. Stromquellen 317. Leitungen, Schlüssel, Klemmschrauben 319. Galvanometer 325. Versilberung von Glas 330. Direkt zeigende Strom- und Spannungsmesser 331. Das Thomson'sche Quadrant-Elektrometer 332. Kapillarelektrometer 333. Stromverzweigungen 342. Die Wheatstone'sche Brücke 343. Messdraht 345. Kalibrieren eines Messdrahtes mittelst eines Rheostaten 349. Kalibrierung eines Messdrahtes nach der Methode von Strouhal und Barus 350. Widerstandssätze 353. Kalibrierung eines Widerstandssatzes 354. Herstellung von Widerständen 354. Regulierwiderstände für stärkere Ströme 357. Löten 358.

Sechzehntes Kapitel: Elektromotorische Kraft 361

Das Cadmiumnormalelement 361. Andere Normalelemente 364. Messung elektromotorischer Kräfte. Direktes Verfahren 365. Messung elektromotorischer Kräfte nach dem Kompensationsverfahren 367. Allgemeines über Potentialunterschiede 372. Metallelektroden 376. Elektroden aus oxydablen Metallen 378. Elektroden zweiter und dritter Art 379. Unangreifbare Elektroden 379. Kalomel-Normalelektrode 381. Andere Normalelektroden 383. Berechnung der E.K. von Einzelelektroden durch Vergleich mit der Normalelektrode 384. Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschiedener Lösungen 386. Bestimmung der Verdünnungs- und Überführungsarbeit eines Elektrolyten 387. Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und der Abnahme der freien Energie einer Reaktion 387. Bestimmung des stromliefernden Vorganges 389. Bestimmung von Konzentrationen 389. Löslichkeitsbestimmung 390. Verwendung des Elektrometers als Indikator bei der Titrieranalyse 390. Polarisierung und Zersetzungsspannung 390. Untersuchung elektrolytischer Vorgänge 393. Elektrometrische Bestimmung von Stromstärke und Widerstand. Aichung von Strom- resp. Spannungsmessern und Galvanometern 393.

Siebzehntes Kapitel: Leitfähigkeit der Elektrolyte (Dielektrizitätskonstante) 395

Allgemeines 395. Die Genauigkeit 406. Sehr verdünnte Lösungen und sehr grosse Widerstände 406. Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit 406. Tabelle 409. Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante 411. Bestimmung des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit 414. Tabelle 416. Reines Wasser 421. Bestimmung der Basicität von Säuren aus der Leitfähigkeit 423. Die Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium 424. Hydrolyse 425. Leitfähigkeitsmessungen als analytisches Hilfsmittel 426. Löslichkeitsbestimmungen schwer löslicher Salze durch Leitfähigkeitsbestimmungen 426. Titration von Säuren und Basen durch Leitfähigkeitsbestimmung 426. Die Bestimmung des Widerstandes von Elementen 427. Dielektrizitätskonstante 428.

Achtzehntes Kapitel: Elektrizitätsmenge und Überföhrungs- zahl	428
Gewichtsvoltameter 428. Volumvoltameter 431. Titrationsvoltameter 432. Hittorfsche Überföhrungszahl 433. Die Berechnung der Versuche 436. Bestimmung der Wanderungsrichtung 438.	
Neunzehntes Kapitel: Elektrische Temperaturmessung .	439
Widerstandsthermometer 439. Thermoelemente 442. Aichung von Wider- standsthermometern und Thermoelementen 443.	
Zwanzigstes Kapitel: Chemische Dynamik	447
Geschwindigkeit chemischer Vorgänge 447. Massanalytisches Verfahren 450. Gefäße zur Beobachtung des Reaktionsverlaufes 451. Beispiel 453, 456, 458, 459. Bestimmung der Ordnung des Reaktionsverlaufes 460.	
Einundzwanzigstes Kapitel: Anwendung physiko-chemi- scher Methoden auf chemische Fragen	463
Konstitutionsbestimmungen 463. Die Untersuchung von Gleichgewichten 466.	
Anhang	468
1. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung	468
2. Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkterhöhung	469
3. Kalorimetrie	470
4. Optische Messungen	471
5. Überföhrungszahl	472
6. Elektromotorische Kraft	473
7. Leitfähigkeit von Elektrolyten	476
8. Reaktionsgeschwindigkeit	478
Register	479
Nachweis der im Text vorkommenden Tabellen, Zahlenangaben, Rezepte	499

Erstes Kapitel.

Das Rechnen.

Allgemeines. Alle messenden Beobachtungen sind mit entsprechenden Rechnungen nach zwei Richtungen verbunden, indem solche der anzustellenden Beobachtung einerseits vorausgehen, andererseits der angestellten Beobachtung nachfolgen. Der Zweck beider ist ganz verschieden: die vorzuschickende Rechnung hat den Zweck, Anhaltspunkte für die Einrichtung und Verknüpfung der Messungen zu liefern und den Plan der Untersuchung in Bezug auf die zu erlangende Genauigkeit feststellen zu lassen; die nachfolgenden Rechnungen entstehen daraus, dass die Ablesung am Messinstrument im allgemeinen das gewünschte zahlenmässige Ergebnis nicht unmittelbar liefert, sondern nur eine Funktion desselben. Erst durch Einführen des beobachteten Wertes in eine Gleichung, welche ausserdem noch einige weitere Zahlenfaktoren zu enthalten pflegt, gelangt man zu dem gesuchten Werte; in vielen Fällen sind sogar mehrere derartige Stufen zurückzulegen. Die Rechnungen nach der Beobachtung oder die Reduktion ist also wesentlich ein numerisches Auflösen von Gleichungen, und weitere mathematische Überlegungen kommen nur insofern in Frage, als es sich um die zweckmässigste technische Durchführung dieser Rechnungen einerseits und um die Ermittlung des wahrscheinlichsten Ergebnisses aus mehreren Einzelbeobachtungen derselben Grösse andererseits handeln kann. Wir betrachten diese verschiedenen Aufgaben gesondert.

Einleitende Rechnungen. Die Definition. Die erste Frage beim Entwerfen eines Messplanes ist nicht die nach der Feinheit des Messverfahrens, sondern die nach der Genauigkeit, mit welcher das Objekt definiert ist. Was man mit gleichem Namen bezeichnet, ist im allgemeinen keineswegs in strengem Sinne

gleich, und jedes einzelne Ding unterliegt der Veränderung im Laufe der Zeit. Somit muss, wenn etwas gemessen werden soll, zunächst Klarheit darüber vorhanden sein, mit welchem Grade der Annäherung das spezielle der Messung unterworfenen Objekt als konstant und wiederherstellbar oder auffindbar angesehen werden kann, bevor man über die Genauigkeit seiner Messung beschliessen kann. Ein gegebenes Objekt kann in einem gegebenen Augenblick einer Messung von relativ sehr grosser Genauigkeit fähig sein, und nach dieser Richtung besteht oft keine Grenze für die Feinheit des anzuwendenden Verfahrens. Wohl aber fragt es sich, wie gross der Unterschied ist, wenn man dasselbe Objekt zu einer anderen Zeit, oder ein anderes Exemplar eben dieses Objektes einer Messung unterzieht. Wir können in diesem Sinn von einer Genauigkeit der »Definition« eines Objektes sprechen.

Wir entnehmen hieraus die Grundregel für das Entwerfen eines Messplanes: Die Genauigkeit der Messung muss der Genauigkeit der Definition des zu messenden Gegenstandes entsprechen. So begeht der Chemiker, welcher sich auf einer gewöhnlichen, $\frac{1}{20}$ g angebenden Tarierwage, die 63 g Oxalsäure für ein Liter Normallösung abwägt, keineswegs einen Fehler der Methode. Denn eine Normalsäurelösung lässt sich massanalytisch nicht wohl schärfer als auf 0.2 % definieren, und da der bei der Wägung mögliche Fehler im vorliegenden Falle kleiner ist als 0.2 %, nämlich 0.08 %, so ist das Verfahren für den angegebenen Zweck genügend genau. Im Gegensatz dazu muss es als ein methodischer Fehler (wenn auch nicht als einer im Resultat) bezeichnet werden, wenn der Anfänger, um eine Salzlösung von bekanntem Gehalt herzustellen, auf derselben feinen Wage neben der erforderlichen Salzmenge von beispielsweise 1 g auch die Wassermenge, von 100 g abwägt und sich dabei befleissigt, dieselbe Fehlergrenze von etwa 0.2 mg einzuhalten. Denn die Definition einer solchen Wassermenge, welche in offenen Gefässen gehandhabt, umgegossen u. s. w. werden muss, ist wegen der dabei auftretenden Verdunstung um mehrere Milligramm unsicher.

Ferner aber bedingt ein Fehler von 0.2 mg im Gewicht des Salzes einen ebenso grossen Fehler im Gehalt, wie eine hundert mal so grosse Abweichung im Gewicht des Wassers, also 20 mg. Folglich ist es überhaupt unnütz, eine grössere Genauigkeit als etwa 5 oder 10 mg anzustreben. Auf diesen Punkt, die gegenseitige Abgleichung zusammengehöriger Messungen, wird später genauer eingegangen werden.

In manchen Fällen, insbesondere bei der Erforschung neuer Gebiete, wird eine vorgängige Kenntniss der Schärfe, mit welcher das Objekt definiert ist, nicht vorhanden sein. Alsdann wählt man Messmethoden, welche der wünschenswerthen Genauigkeit ungefähr entsprechen und stellt unter möglichst verschiedenen Umständen Messungen des gleichen Objekts an. Dabei ergibt sich aus den eintretenden Abweichungen die gewünschte Aufklärung; bleiben die Abweichungen aber innerhalb der dem Messverfahren als solchem anhaftenden Grenzen, so kann ein genaueres Verfahren gewählt werden.

Einfache Messungen. Die zu messende Grösse erscheint meist als (empirisch oder theoretisch) bekannte Funktion der Angaben des Messinstruments. Je nach der Art der Funktion steht die Ungenauigkeit der Ablesung zur Ungenauigkeit der Messung in verschiedener Beziehung.

Am häufigsten ist die zu messende Grösse (r) proportional zur abgelesenen (a); $r = na$.

Wird a um da falsch abgelesen, so ergibt sich r um dr falsch. Die Differentialrechnung ergibt $dr = nda$, d. h. ein absoluter Fehler von da bedingt einen n -mal so grossen Fehler in r . Dagegen sind die relativen Fehler gleich, wie sich durch Division der Gleichung $dr = nda$ mit der Gleichung $r = na$ ergibt

$$\frac{dr}{r} = \frac{da}{a}$$

d. h. soll eine Grösse etwa auf 1% genau gemessen werden, so muss die Angabe des Apparates mindestens auf 1% genau abgelesen werden können.

Dasselbe gilt wenn $r = \frac{n}{a}$ ist (z. B. wenn der Druck aus dem Volum einer abgeschlossenen Luftmenge bestimmt wird), denn

$$dr = -\frac{n}{a^2} da \text{ und } \frac{dr}{r} = -\frac{da}{a}.$$

Wenn r proportional dem Quadrat von a , also $r = na^2$ ist, so ist $dr = 2nada$ und $\frac{dr}{r} = \frac{2da}{a}$ d. h. es muss a prozentisch zweimal so genau abgelesen werden können, als die gewünschte prozentische Genauigkeit der Messung sein soll.

Wenn $r = m e^{na}$ ist, so ist $dr = nr da$ oder $\frac{dr}{r} = nda$, in

Worten: die relative Genauigkeit der Messung ist proportional der absoluten Genauigkeit der Ablesung. Soll z. B. r mit einer Genauigkeit von 1 % bestimmt werden $\left(\frac{dr}{r} = \frac{1}{100} = n da\right)$, so muss die

Ablesung von a auf $\frac{1}{n \times 100}$ derjenigen Einheiten, auf welche sich der Zahlenwert von n bezieht, möglich sein.

Andere Fälle lassen sich nach dem obigen Schema leicht berechnen.

Zusammengesetzte Messungen. Nur in verhältnismässig seltenen Fällen werden die zu erlangenden Ergebnisse durch eine einzige Messung, eventuell deren Wiederholung, zu ermitteln sein. Meistens sind mehrere Arten der Messung an dem Ergebnis beteiligt und es erhebt sich die Frage nach dem Grade der Genauigkeit, welcher in jeder einzelnen Gruppe anzustreben ist.

Stellt man das gesuchte Resultat r in der Gestalt

$$r = f(a, b, c \dots)$$

dar, wo f ein allgemeines Funktionszeichen und $a, b, c \dots$ die in das Resultat eingehenden einzelnen verschiedenartigen Grössen, Konstanten oder Messungen sind, so lautet die Bedingung dahin, dass der Einfluss jeder der Grössen $a, b, c \dots$ auf das Resultat r den gleichen Wert haben soll. Es soll demnach sein

$$\left(\frac{\partial f}{\partial a}\right) da = \left(\frac{\partial f}{\partial b}\right) db = \left(\frac{\partial f}{\partial c}\right) dc = \dots$$

Im allgemeinen ist diese Bedingung nicht ohne weiteres erfüllbar. Es werden stets einige der Grössen $a, b, c \dots$ sich mit gleicher Mühe viel genauer bestimmen lassen als andere. Führt man die Rechnung durch, indem man für $da, db, dc \dots$, die aus der Beschaffenheit der Messungen abzuschätzenden Fehlergrössen einführt, so ergibt sich bald, dass meist sehr erhebliche Verschiedenheiten der Werte für die partiellen Differentialquotienten zu Tage treten. Alsdann ist das Interesse den Messungen zuzuwenden, deren angenommene Fehler den grössten Fehler im Ergebnis bedingen würden und es ist zu erwägen, ob durch Änderung der Versuchsanordnung, Anwendung feinerer Apparate, Anbringung neuer u. s. w. eine Verkleinerung dieses Fehlerwertes sich bewirken lässt. Häufig ist auf Kosten der Genauigkeit anderer Teile der Messungsgruppe dies Ergebnis erreichbar; dann findet ein gegenseitiges Ausgleich-

verfahren statt, bis eine passende Annäherung an die obige Bedingungsgleichung erreicht ist.

Um die Anwendung des Verfahrens zu zeigen, sollen einige einfache Fälle berechnet werden. Es soll z. B. eine Grösse f als Summe oder Differenz zweier anderen a und b bestimmt werden.

Wir haben dann

$$f = a \pm b$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} da = da, \quad \frac{\partial f}{\partial b} db = \pm db.$$

Es muss somit da numerisch gleich db gemacht werden, d. h. beide Werte müssen mit gleicher absoluter Genauigkeit gemessen werden.

Ist die Grösse f als Produkt von a und b gegeben, so ist

$$f = ab$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} da = bda, \quad \frac{\partial f}{\partial b} db = adb.$$

Die zu erfüllende Bedingung ist somit

$$bda = adb$$

oder

$$\frac{da}{a} = \frac{db}{b}.$$

Beide Grössen müssen mit gleicher relativer Genauigkeit, d. h. auf gleiche Bruchteile ihres Wertes gemessen werden.

Erscheint die Grösse f als Quotient, so ist

$$f = \frac{a}{b}$$

$$\frac{\partial f}{\partial a} da = \frac{da}{b}, \quad \frac{\partial f}{\partial b} db = -\frac{a}{b^2} db$$

und wir haben

$$\frac{da}{b} = -\frac{a}{b^2} db$$

oder

$$\frac{da}{a} = -\frac{db}{b},$$

was dieselbe Bedingung wie beim Produkt ergibt.

Haben wir f in der Gestalt $a + mb$, wo m als fehlerfreier Koeffizient angesehen werden soll, so folgt

$$\frac{\partial f}{\partial a} da = da, \quad \frac{\partial f}{\partial b} db = mdb$$

$$da = mdb.$$

Der Fehler in b soll m -mal so klein sein, als der in a .

Weitere Fälle wird der Leser der bestimmten Aufgabe gegenüber hiernach leicht behandeln können.

Rechnungen, wie die vorstehenden, sind zunächst mit allen Grössen anzustellen, welche mit einem Fehler behaftet sein können; absolute Koeffizienten, wie die Zahlen π , e (die Basis der natürlichen Logarithmen) u. s. w. kommen dabei nicht in Frage. Dabei ergibt es sich häufig, dass mit geringer Mühe einzelne gemessene Grössen so genau bestimmt werden können, dass ihr Einfluss auf den Fehler des Resultats dem der anderen Grössen gegenüber sehr geringfügig, kleiner als ein Fünftel oder Zehntel der anderen Einflüsse ist. Solche Grössen können dann auch als absolut genau behandelt und bei der Abschätzung des schliesslichen Fehlers vernachlässigt werden. Eine Grenze hierfür festzustellen, würde allerdings unter allen Umständen willkürlich sein, doch wird, wenn ein schliesslicher Fehler kleiner als ein Zehntel der anderen ist, seine Vernachlässigung für unsere Zwecke immer gerechtfertigt erscheinen und meist wohl auch schon, wenn er ein Fünftel beträgt.

Berechnung der Messungen. Ist der Messplan aufgestellt, so wird der Apparat hergerichtet, korrigiert oder kalibriert (s. w. u.) und es werden die Messungen ausgeführt. Im allgemeinen wird man jedes zu beobachtende Ding mehrmals messen, teils um sich gegen zufällige grobe Irrtümer beim Ablesen und Aufzeichnen zu schützen, teils um die Genauigkeit der Definition (S. 2) kennen zu lernen und den Betrag der vorhandenen Fehler zu ermitteln, soweit sie von den noch veränderlich gebliebenen Einflüssen abhängig sind.

Aus n wiederholten Messungen $a_1, a_2, a_3 \dots$ derselben Grösse ergibt sich als wahrscheinlichster Mittelwert a das arithmetische Mittel

$$a = \frac{a_1 + a_2 + a_3 \dots + a_n}{n} = \frac{\sum a}{n},$$

Beim Ausrechnen ist es unzweckmässig, die ganzen Werte der a zu addieren; man addiert vielmehr nur die Abweichungen der

a von einer nahe belegenen runden Zahl, nimmt von diesen das Mittel und fügt es jener runden Zahl hinzu. Man zerlegt mit anderen Worten jedes a_n in einen konstanten Wert a_0 plus einem kleinen Zusatz $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 \dots \alpha_n$, so dass $a_1 = a_0 + \alpha_1, a_2 = a_0 + \alpha_2$ ist u. s. w., woraus sich unmittelbar $a = a_0 + \frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_n}{n}$ ergibt.

So seien z. B. an einer Kreisteilung nacheinander abgelesen $23^013, 23^015, 23^016, 23^012, 23^009$; so setzt man $a_0 = 23^010$, und hat die α gleich 3, 5, 6, 2, — 1; die Summe ist 15, der Mittelwert 3.0, somit ist der gesuchte Mittelwert $a = 23.10 + 0.030 = 23.130$. Man ersieht aus diesem Beispiel gleichzeitig die Art der Rechnung, nach welcher man die Decimalen der letzten Stelle vorläufig als Ganze behandelt und ihren Stellwert erst zuletzt berücksichtigt. Das Mittel wird im allgemeinen auf eine Decimale mehr berechnet, als die Ablesungen besitzen.

Dieses Mittelziehen soll am unmittelbaren Messungsergebnis vorgenommen werden und nicht an etwa aus ihnen berechneten Funktionen. Ist jene Kreisteilung z. B. die einer Tangentenbussole, so hat man nicht etwa von jeder Ablesung die Tangente aufzusuchen und diese Werte zu einem Mittel zu vereinigen, sondern man muss dies an den unmittelbaren Ablesungen ausführen und zu dem Mittelwerte des Winkels die Tangente suchen. Dies ist nicht nur das bequemere, sondern auch das theoretisch richtigere Verfahren.

Mittlerer Fehler der Beobachtung und des Mittelwertes. Die Wahrscheinlichkeitsrechnung ergibt für den mittleren Fehler f , welcher als jeder einzelnen Beobachtung anhaftend vorausgesetzt werden kann, den Ausdruck

$$f = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}}$$

und für den mittleren Fehler F des Mittelwertes

$$F = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n(n-1)}}$$

Hier bedeutet d die Abweichung jeder einzelnen Beobachtung vom Mittelwert, also $d_1 = a - a_1, d_2 = a - a_2$ u. s. w., $\sum d^2$ ist die Summe der Quadrate dieser Abweichungen und n wie früher die Zahl der Beobachtungen. Aus dem mitgeteilten Beispiel folgt $\sum d^2 = 0 + 4 + 9 + 1 + 16 = 30$, somit $f = 2.7$ und $F = 1.2$. Das Resultat der fünf Messungen ist somit zu schreiben $a = 23.130 \pm 0.012$,

falls es zu weiteren Rechnungen verwendet wird; dagegen 23.13 ± 0.01 , falls es als definitives Ergebnis auftritt.

Aus der Formel für F ergibt sich, dass der mittlere Fehler des Ergebnisses durch Wiederholung der Beobachtungen vermindert werden kann, aber nur im Verhältnis der Quadratwurzel aus der Zahl der Beobachtungen. Um also z. B. den mittleren Fehler auf seinen halben Wert, 0.006, einzuschränken, muss die Zahl der Messungen vervierfacht, d. h. auf 20 gesteigert werden.

Der mittlere Fehler der Einzelbeobachtung wird natürlich durch die Vermehrung der Messungen nicht kleiner, sondern nur genauer bestimmt.

Neben diesen mittleren Fehlern sind noch vielfach die „wahrscheinlichen“ Fehler im Gebrauch, welche sich aus den vorigen durch Multiplikation mit 0.6745 oder rund $\frac{2}{3}$ ergeben.

Die Berechnung des mittleren Fehlers geschieht einerseits zur Beurteilung der Genauigkeit des erhaltenen Ergebnisses, andererseits als Anhaltspunkt für die Vereinigung mehrerer auf verschiedenen Wegen erhaltener Bestimmungen der Mittelwerte derselben Grösse zu einem allgemeinen Mittel. Für den letzteren Zweck berechnet man die Masszahl der Genauigkeit oder Zuverlässigkeit: das „Gewicht“ p jedes einzelnen Mittelwertes, welches umgekehrt proportional dem Quadrate des mittleren Fehlers F ist, $p = \frac{1}{F^2}$. Sind $m_1, m_2 \dots$ die einzelnen Mittel, so ist das allgemeine Mittel m gleich ¹⁾

$$m = \frac{p_1 m_1 + p_2 m_2 + \dots}{p_1 + p_2 + \dots}$$

und der wahrscheinliche Fehler des allgemeinen Mittels gleich

$$F^0 = \sqrt{\frac{\sum p d^2}{(n-1) \sum p}}$$

Diese Formeln gelten indessen nur unter der Voraussetzung, dass den verschiedenen Methoden, nach welchen die einzelnen Mittel m_1, m_2 u. s. w. bestimmt worden sind, keine konstanten Fehler anhaften. Diese Voraussetzung ist ausserordentlich viel seltener erfüllt, als man meinen sollte.

Zusammengesetzte Fehler. Die zur Ermittlung des Fehlers im Ergebnis einer zusammengesetzten Beobachtung erforder-

¹⁾ Man erleichtert sich auch hier die Rechnung auf die S. 6 angegebene Weise.

lichen Rechnungen stimmen völlig mit denen überein, welche bezüglich des Einflusses der Messungsbestandteile auf das Resultat bereits früher (S. 3) ausgeführt worden sind. Man hat also die Formel, welche das Resultat r in der Gestalt

$$r = f(a, b, c \dots)$$

ausdrückt, nach einander nach $a, b, c \dots$ partiell zu differenzieren, und erhält in der Gestalt $\frac{\partial f}{\partial a}, \frac{\partial f}{\partial b} \dots$ die Faktoren, mit denen man die Fehler in da, db, \dots in a, b, \dots zu multiplizieren hat, um die entsprechenden Fehler in r zu erhalten.

Der gesamte mittlere Fehler beträgt schlimmsten Falles, nämlich wenn die Teilfehler alle gleiches Zeichen und ihren mittleren Wert haben, die Summe der Teilfehler $dr = \frac{\partial f}{\partial a} da + \frac{\partial f}{\partial b} db + \dots$. Der mittlere Wert Fr des gesamten Fehlers ist gleich $Fr = \sqrt{fa^2 + fb^2 + \dots}$, wo der Kürze wegen $\frac{\partial f}{\partial a} da = fa$ u. s. w. gesetzt worden ist.

Es ist zu beachten, dass in den allermeisten Fällen nicht die absolute Grösse des mittleren Fehlers Fr des Endresultates, sondern die relative (prozentische) d. i. $\frac{Fr}{r}$ für die Beurteilung der Zuverlässigkeit des Resultates von Wichtigkeit ist.

Beispiel: Es sollen die Gefrierpunktserniedrigungen von zwei Lösungen A und B mit derselben relativen Genauigkeit von $\pm 2\%$ gemessen werden. Die Erniedrigung von A betrage ca. 0.1° , die von B ca. 0.2° . Fr soll also bei A 0.002° , bei B 0.004° betragen. Da die Erniedrigung sich als Differenz des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels und der Lösung ergibt, so ist r in diesem Fall $= a - b$.

5 unabhängige Bestimmungen des Gefrierpunktes des reinen Lösungsmittels ergaben die Werte:

$$3.536^\circ, 3.532^\circ, 3.534^\circ, 3.530^\circ, 3.535^\circ.$$

$$\text{Das Mittel ist } 3.5334^\circ \pm 0.0011^\circ, \text{ denn } fa = \sqrt{\frac{\sum a^2}{n(n-1)}} = 0.0011^\circ.$$

5 unabhängige Bestimmungen des Gefrierpunktes der Lösung A ergaben:

$$3.421^\circ, 3.410^\circ, 3.410^\circ, 3.422^\circ, 3.417^\circ. \text{ Mittel } 3.4160^\circ \pm 0.0026^\circ.$$

fb ist also ± 0.0026 . Der mittlere Fehler der Gefrierpunkts-

erniedrigung. Fr ist $= \sqrt{(fa)^2 + (fb)^2} = 0.0028$, also grösser als erwünscht.

Nach p. 4 sollen fa und fb möglichst gleich gross sein. Aus $Fr = \sqrt{(fa)^2 + (fb)^2} = 0.0020^0$ und $fa = fb$ ergibt sich $fa = fb = 0.0014^0$. Während also a genügend genau bestimmt ist, muss b genauer gemessen werden. Die zulässige Maximalgrösse von fb ergibt sich aus $Fr = \sqrt{(0.0011)^2 + (fb)^2} = 0.002^0$ zu $fb = 0.0017^0$. Die Anzahl der Messungen, welche diesen Fehler ergibt, ist nach p. 7 $= 5 \cdot \left(\frac{0.0026}{0.0017} \right)^2 = \text{ca. } 12$. Es muss b also durch ca. 7 fernere Versuche genauer bestimmt werden.

Wesentlich günstiger gestalten sich die Verhältnisse für die Lösung B . Wir haben hier

$$Fr = \sqrt{(fa)^2 + (fb)^2} = 0.004 = \sqrt{(0.0011)^2 + (fb)^2},$$

woraus fb sich zu 0.0038^0 ergibt.

Nimmt man in erster Annäherung den Fehler der Einzelbestimmung des Gefrierpunktes bei B gleich dem bei A an, also $= 0.0058^0$, so sieht man, dass schon 3 oder 4 Bestimmungen genügen, um diese Genauigkeit zu erreichen.

Ähnliche Überlegungen können in allen vorkommenden Fällen zur Orientierung über mögliche Genauigkeitsgrenzen dienen.

Zufällige und konstante Fehler. Wenn man Messungen derselben Grösse wiederholt ausführen will, so muss man alle Umstände, von denen die Grösse abhängt, konstant lassen, oder ihre vorhandene Änderung als Korrekturen in Rechnung bringen. Alsdann rühren die übrig bleibenden Verschiedenheiten in den einzelnen Messungen von den unbeherrscht gebliebenen Resten dieser Unterschiede, den Unsicherheiten der Ablesungen, zufälligen Störungen und dergleichen Ursachen her, durch deren Wirkung im allgemeinen ebenso häufig die abgelesenen Werte zu gross wie zu klein erscheinen werden; das arithmetische Mittel der Ablesungen wird dann, wie erwähnt, den wahrscheinlichsten Wert des Ergebnisses darstellen.

Nun ist aber diese Bedingung, dass man alle Einflüsse auf das Messungsergebnis konstant gelassen oder berücksichtigt hat, in aller Strenge nie zu erfüllen; man kann ihre Schwankungen nur auf einen Betrag herabdrücken, welcher unterhalb einer gewissen Grenze liegt, die dann eben die Fehlergrenze der Messungen darstellt. Aber noch nach einer anderen Seite wird die Bedingung ver-

letzt. Um alle Einflüsse zu berücksichtigen, muss man sie kennen, und dies ist gerade bei der Untersuchung noch unbekannter Erscheinungen im allgemeinen nicht der Fall.

Man wird also im allgemeinen voraussetzen müssen, dass sich neben den berücksichtigten Einflüssen noch andere geltend machen, deren Betrag unbekannt ist und die in dem mittleren Fehler des Ergebnisses in dem Falle nicht zu Tage treten, dass sie während der Messungsreihe nicht oder nur wenig gewechselt haben. Wenn z. B. das spezifische Gewicht des Kupfers bestimmt werden soll, und das Stück Metall, mit dem gearbeitet wird, hat eine Blase, so wird ein zu kleiner Wert erhalten werden und da die Ursache des Fehlers konstant bleibt, so wird sein Betrag durchaus nicht im Werte des mittleren Fehlers zum Ausdruck gelangen.

Der Weg, solche konstante Fehler zu entdecken, ist der, die zu messende Grösse mittelst verschiedener Methoden und an verschiedenen Objekten zu messen. Weichen dann die einzelnen Mittelwerte von einander nicht mehr ab, als nach den Beträgen der mittleren Fehler jedes Mittels zu erwarten ist, so sind konstante Fehler entweder gar nicht oder in allen Fällen gleichartig und in gleichem Betrage vorhanden. Dass das zweite zufällig eintritt, ist in dem Masse weniger wahrscheinlich, als die Mannigfaltigkeit der Methoden grösser wird. Schon bei drei oder vier unabhängigen Versuchsreihen wird man in dieser Beziehung ziemlich sicher sein können.

Es muss betont werden, dass diese Voraussetzung für die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung in unserem Gebiet der messenden Wissenschaften nur äusserst selten erfüllt ist. Mit fast alleiniger Ausnahme der Messungen von Stas weichen beispielsweise alle Atomgewichtsbestimmungen eines und desselben Elementes viel mehr von einander ab, als die mittleren Fehler der einzelnen Reihen erwarten liessen, und zwar trifft dies nicht nur für die Messungen verschiedener Beobachter, sondern auch für die nach verschiedenen Methoden von einem Beobachter ausgeführten Messungen zu. Bei allen diesen Versuchen waren somit noch konstante Fehler nachgeblieben, deren Ursache der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen war. Ähnlich, nur meist noch schlimmer steht es in anderen Gebieten.

Die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung und der sich aus ihr ergebenden Methode der kleinsten Quadrate ist daher bei physikalisch-chemischen Messungen in der Mehrzahl der Fälle nicht nur überflüssig, sondern thatsächlich fehlerhaft, weil sie eine Voraussetzung enthält, welche bei weitem nicht erfüllt zu sein pflegt. Da-

gegen ist die Berechnung mittlerer Fehler der einzelnen Reihen von grossem Nutzen, da sie beim Vergleich unabhängiger Reihen darüber Auskunft giebt, wie gross der Betrag der konstanten Fehler einiger oder aller Methoden noch mindestens ist und somit Fingerzeige für ihre Aufsuchung und Beseitigung liefert.

Wahrscheinlicher Wert eines konstanten Intervalls. Werden die der Funktion $X = a + bn$ entsprechenden Werte von X für verschiedene ganzzahlige Werte von n bestimmt, so ist der wahrscheinlichste Mittelwert des Intervalls b gegeben¹⁾ durch

$$b = \frac{(n-1)(X_n - X_1) + (n-3)(X_{n-1} - X_2) + \dots}{n(n^2-1)}$$

Derartige Aufgaben kommen sehr häufig vor; in unserem Gebiete beispielsweise bei der stöchiometrischen Bearbeitung der Eigenschaften homologer Reihen für den Einfluss von CH^2 . Wenn man nur das arithmetische Mittel aus den für aufeinanderfolgende Werte von n bestimmten b -Grössen zöge, so würde der Einfluss der mittleren Messungen, wie man sich leicht überzeugt, ganz herausfallen, und der Wert von b wird gleich $\frac{X_n - X_1}{n-1}$, d. h. so, als wenn nur die äussersten Werte gemessen worden wären.

In jedem Falle ist übrigens zu prüfen, ob die Voraussetzung, dass b konstant ist, zulässig ist. In dem eben erwähnten Falle ist dies meist zweifelhaft.

Korrekturen. Jedes geteilte Messinstrument ist mit Teilungsfehlern behaftet, welche häufig mehr betragen, als die Fehler der Ablesung und muss deshalb, bevor es zu genauen Messungen benutzt werden kann, kalibriert oder korrigiert werden. Das Verfahren dabei besteht im allgemeinen darin, dass ein Objekt, dessen Unveränderlichkeit in Bezug auf die gemessene Grösse sicher ist (oder dessen Veränderlichkeit man genau kennt), an verschiedenen Stellen des geteilten Instruments gemessen wird; die Abweichungen dieser verschiedenen Messungen von einander geben den Betrag der Fehler zu erkennen.

Der systematische Plan einer Korrektionsuntersuchung ist je nach dem Falle verschieden; die Aufgabe ist dabei stets, mit einem Minimum von Arbeit ein Maximum von Genauigkeit zu erreichen. Einzelne typische Fälle werden später ausführlich geschildert werden.

¹⁾ Kohlrausch, prakt. Phys., 8. Aufl., S. 15, wo auch der Beweis nachzusehen ist.

Bei Instrumenten, bei denen durch Zusammenfügung einzelner individueller Stücke der Messbetrag erreicht wird (Gewichtssätze, Widerstandskasten u. dergl.), handelt es sich um eine begrenzte Anzahl von Verbesserungen, nämlich um so viele, als Stücke vorhanden sind. In diesem Falle wird der Plan so entworfen, dass experimentell so viele unabhängige Gleichungen zwischen den Stücken (nämlich $n-1$, wenn n die Anzahl der Stücke ist) erlangt werden, als zur Ermittlung der Beziehung zwischen den Stücken erforderlich sind. Ist weiter keine Beziehung (z. B. auf eine Normaleinheit) gegeben, so setzt man ein beliebiges Stück, wohl auch die Summe sämtlicher Stücke gleich dem Nominalwert und berechnet dann mittelst der experimentellen Feststellungen den wahren Wert jedes einzelnen Stückes; der Unterschied: wahrer Wert minus Nominalwert giebt dann die Korrektur des Stückes, d. h. die Grösse, die zu dem Nominalwert gefügt werden muss, um den wahren Wert zu ergeben. Ist eine Normaleinheit gegeben, so stellt man durch einen weiteren Versuch das Verhältnis zwischen ihr und dem nominell gleichen Stück fest und bezieht hierauf die übrige Rechnung.

Wenn die Möglichkeit nicht gegeben ist, die Messgrösse aus Stücken zusammenzufügen, so muss das Instrument fortlaufend geteilt sein und zwar ist, ganz besondere Umstände ausgenommen, die Teilung stets in gleichen Abständen zu bewirken. Die Korrektur kann sich dann nicht auf jedes einzelne Intervall erstrecken. Man fasst vielmehr eine grössere Anzahl von Intervallen, 10, 50, 100, zu einer Einheit zusammen und ermittelt für diese auf ähnliche Weise die Korrekturen. Das weitere Verfahren beruht auf der Voraussetzung, dass die Fehler sich langsam und stetig ändern. Bestimmt man daher für eine gewisse Anzahl von Stellen der Teilung die Fehler, d. h. die Abweichung vom Sollwert, so ist man berechtigt, die Fehler für die zwischenliegenden Stellen unter der Voraussetzung zu schätzen, dass sie sich den gemessenen stetig anschliessen, d. h. sie zu interpolieren.

Je nach dem relativen Betrage der Fehler wird man die Interpolation mehr oder weniger eingehend durchführen. Sind die Abweichungen sehr gering und sehr regelmässig, so kann man annehmen, dass zwischen den untersuchten Punkten der Fehler sich proportional ändern wird. Ist im Punkt a der Fehler gleich α , und im Punkt b gleich β , so ist für einen zwischenliegenden Grund c der Fehler γ gegeben, indem man einen Wert zwischen α und β sucht, dessen Abstände von α und β sich ebenso verhalten, wie die Abstände des Punktes c von a und b . Hat also ein Thermometer

bei 10° den Fehler $+ 0.23$ und bei 20° den Fehler $- 0.11$, so hat es bei 13° den Fehler $+ 0.19$.

Diese einfache Proportionsrechnung muss in Fällen, wo der Fehler beträchtlicher ist, oder genauer berechnet werden soll, durch eine etwas wahrscheinlichere Annahme ersetzt werden, indem man eine Funktion sucht, welche die Fehler stetig darstellt und eine Berechnung der Zwischenwerte gestattet. Hier ist es bei weitem am zweckmässigsten, nicht rechnend, sondern zeichnend diese Funktion zu entwerfen und der Zeichnung die interpolierten Werte zu entnehmen.

Man macht gegen dieses Verfahren häufig den Einwand, es sei willkürlich. Doch sind die bei rechnerischer Interpolation gemachten Annahmen (ohne welche überhaupt keine Interpolation möglich ist), wie z. B. die Annahme, dass drei aufeinander folgende Punkte in einer Parabel liegen, ebenso willkürlich, und das Zeichenverfahren hat daneben den sehr grossen Vorteil der Schnelligkeit und Übersichtlichkeit.

Ausführung graphischer Interpolationen. Man findet im Handel Papier, welches mit einem Netz gerader Linien von 1 mm Entfernung unter Bezeichnung der Fünfer und Zehner bedruckt ist, und welches sich für unsere Zwecke sehr gut eignet. Die Interpolation geschieht, indem man die Sollwerte in geeignetem

Massstabe (ganze Länge 20 bis 50 cm) an die Abscissenachse trägt, und die Korrekturen in vergrössertem Massstabe als Ordinaten hinzufügt. Die erhaltenen Punkte werden dann durch eine stetige Kurve verbunden, deren Ordinaten für jeden zwischenliegenden Punkt die Fehler angeben.

Das Ziehen der Kurve aus freier Hand gelingt nur geübten Zeichnern befriedigend. Sehr brauchbare Ergebnisse erhält man aber, wenn man zunächst den annähernden Lauf der Kurve



Fig. 1.



Fig. 2.

mit der Hand in leisen Strichen skizziert und dann mit Hilfe von Kurvenlinealen kürzere Gebiete derselben, drei, womöglich vier Punkte umfassend, folgeweise auszieht. Kurvenlineale sind mannigfaltig geschweifte, aus Holz oder Ebonit gefertigte Lineale (Fig. 1 und 2),

die von Architekten gebraucht werden und in den Handlungen mit Zeichenmaterialien vorrätig sind. Man wählt sich einige mit möglichst flachen Kurven aus.

Noch ausgiebiger sind Lineale aus dünnem Stahl, welche mit einem Rücken von Blei versehen sind und sich in beliebige, sehr stetig verlaufende Kurven biegen lassen. Sie werden gleichfalls von den Technikern benutzt. Man kann sie sich selbst herstellen, wenn man ein geeignetes Stahlband an einem Rande mit einem umgelegten Bleistreifen versieht, den man leicht anhämmert. Das Blei dient zur Erhaltung der geformten Kurve, die Stahleinlage bewirkt, dass die Kurve stetig verläuft und keine Ecken und Brüche erhält. Man hält am besten ein dünneres Lineal für stark gekrümmte Kurven und ein stärkeres für geringere Krümmungen bereit.

Recht brauchbar ist häufig ein ziemlich primitives Verfahren, welches auf der Thatsache beruht, dass das menschliche Auge und die Muskulatur der Hand meistens noch die Unstetigkeit des zweiten, manchmal sogar die des dritten Differentialquotienten empfindet. Man überträgt die zu verbindende Punktenreihe mit Hilfe von Pauspapier, oder durch Durchstechen mit einer Stecknadel auf ein anderes Papier und legt dasselbe so, dass die Punktreihe ihre konkave Seite der zeichnenden aufgestützten rechten Hand zukehrt. Darauf verbindet man durch häufig wiederholtes ziemlich rasches Hin- und Herfahren mit einem nicht zu harten Bleistift die Punktreihe zu einem kontinuierlich verlaufenden etwa 1 mm breiten Band. Durch die häufige, immer wiederkehrende Bewegung werden alle Unebenheiten der Kurve von selbst ausgeglichen. Radiert man jetzt auf dem kontinuierlichen Bande mit einem weichen Radiergummi in gleichförmigen Strichen herum, bis die Kurve fast vollständig verschwunden ist, so bleiben vor allem die Punkte stehen, über die der Bleistift am häufigsten gegangen ist. Diese bilden die gewünschte stetige Kurve, die entweder mit leichter Mühe sauber ausgezogen, oder noch besser auf ein Stück Karton durchgestochen werden kann. Die Reihe von Stichen (gegenseitiger Abstand ca. 5 mm) wird mit einer Schere zu einer kontinuierlichen Kurve ausgeschnitten, welche als Kurvenlineal zur Vereinigung der ursprünglichen Punktenreihe dient. Beim Schneiden mit der Schere findet wieder ein automatischer Ausgleich der Unebenheiten statt. Das Kartonlineal ist sofort nach der Herstellung zu verwenden, da Karton sich leicht verzieht.

Mit solchen graphischen Methoden hat man sich durch häufigen Gebrauch möglichst vertraut zu machen. Sie dienen nicht nur für

den eben dargelegten Zweck, sondern sind wichtige Hilfsmittel der Forschung in unbekannten Gebieten.

Benutzung der Korrekturen. Hat man die Korrekturen einer Teilung ermittelt, so ist jeder Ablesung an derselben der Wert der Korrektur an der fraglichen Stelle unter Berücksichtigung des Zeichens hinzuzufügen. Das Zeichen wird so gewählt, dass die Hinzufügung der Korrektur zur Ablesung am Instrument den richtigen Wert ergibt. Sind die abgelesenen Strecken z. B. kleiner, als die wahren Entfernungen, so ist die Korrektur positiv zu notieren und umgekehrt.

Haben die Korrekturen kleine Werte, so ist es am besten, sie, wenn es sonst angeht, unmittelbar an den zugehörigen Stellen der Teilung zu notieren. Anderenfalls schreibt man sie auf einen geeigneten Streifen Papier oder dünner Pappe, welchen man neben dem Instrument so anbringt, dass neben jeder Stelle die zugehörige Korrektur zu finden ist. So lege man z. B., wenn eine Bürette korrigiert ist, sie auf den Tisch, daneben einen 2 cm breiten Streifen aus starkem Papier von der Länge der Bürette und schreibe neben jedem Kubikcentimeterstrich die Korrektur auf das Papier. Beim Gebrauch der Bürette hängt der Streifen in richtiger Lage daneben und jede Ablesung wird, bevor man sie niederschreibt, durch Anbringung der Korrektur auf den richtigen Wert reduziert. Will man sich gegen etwaige Versehen schützen, so kann man zur Sicherheit die unmittelbare Ablesung und daneben den korrigierten Wert hinschreiben und hat dann die Möglichkeit späterer Kontrolle. Bei besonders wichtigen Messungen wird man diese Vorsicht beobachten, bei laufender Arbeit wird sie wohl meist entbehrlich sein.

Muss grössere Sorgfalt auf die Korrekturen verwendet werden, so notiert man die rohen Ablesungen und führt die Korrekturrechnung am besten mit Hilfe der Kurve durch.

Mehrfache Korrekturen. Wenn ein Nullpunkt in der Bezifferung des Instruments vorhanden ist, der im übrigen willkürlich ist (wie z. B. an einem Massstabe oder einer Kreisteilung), so setzt man den Fehler des Nullpunktes gleich Null und bezieht alle Abweichungen auf diese Voraussetzung. In manchen Fällen sind dagegen Anfangs- und Endpunkt anderweitig definiert. Gewöhnlich zerfällt dann die Ausführung der Korrektur in zwei Teile. Man bestimmt zunächst die Teilungsfehler mit Bezug auf den Nullpunkt und sodann den absoluten Fehler des Nullpunktes; letzterer wird den erstgefundenen Fehlern mit Rücksicht auf das Zeichen hinzugefügt.

In anderen Fällen ist der Nullpunkt willkürlich, dagegen wird der Endpunkt anderweitig bestimmt. Dann müssen allen zwischenliegenden Korrekturen Werte hinzugefügt werden, welche proportional dem Abstände vom Nullpunkt zunehmen und entsprechende Bruchteile der Endkorrektur sind.

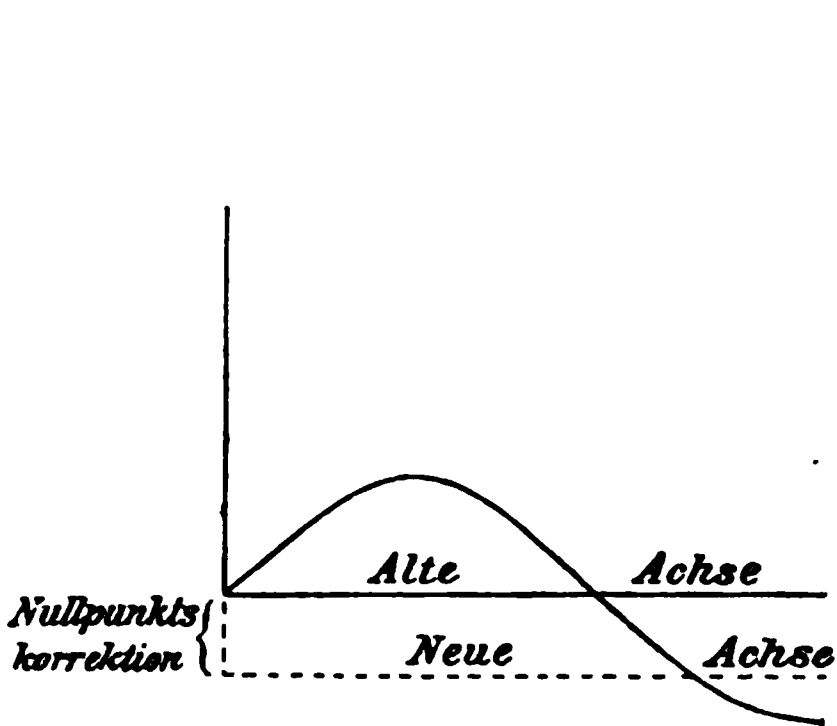


Fig. 3.

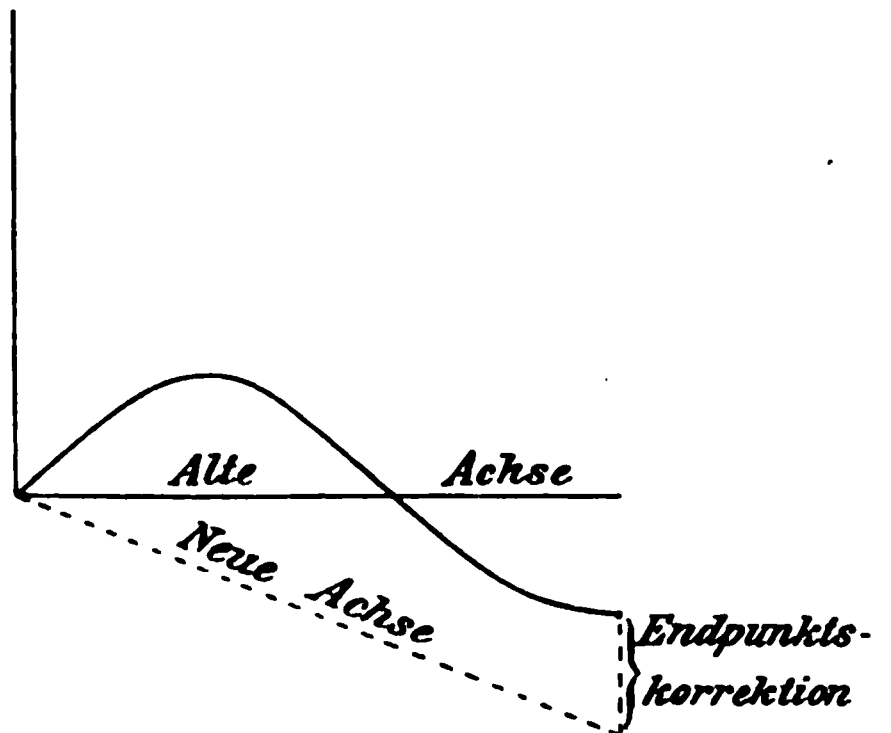


Fig. 4.

Haben endlich Anfangs- und Endpunkt beide noch besondere Korrekturen zu erfahren, so müssen beide eben angegebenen Ergänzungen gleichzeitig ausgeführt werden, d. h. es muss zu jedem Wert die Korrektur des Nullpunktes plus einem dem Abstände von diesem proportionalen Bruchteil des Unterschiedes zwischen der Korrektur des Anfangs- und Endpunktes hinzugefügt werden.

Bei der graphischen Interpolation der Korrekturkurve stellen sich diese Zusätze als Änderungen der Abscissenachse dar. Im ersten Falle wird sie parallel sich selbst um ein Stück verlegt

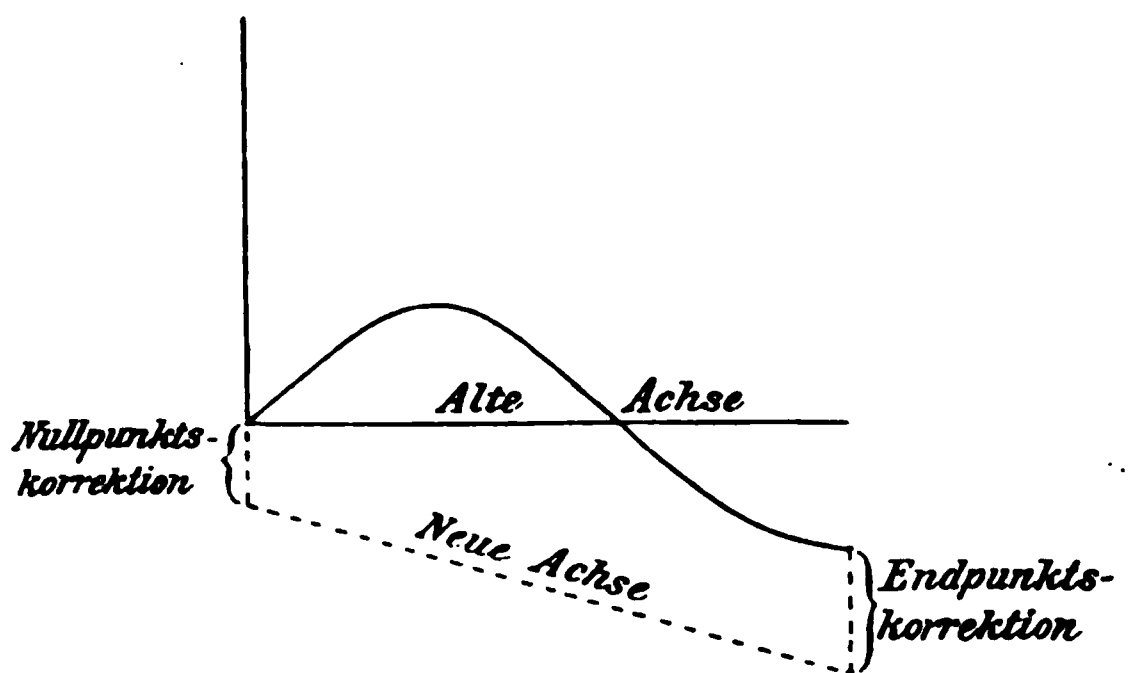


Fig. 5.

(Fig. 3), im zweiten um den Anfangspunkt so gedreht, dass ihr Endpunkt auf den entsprechenden Wert fällt (Fig. 4), im dritten Falle tritt Verlegung und Drehung gleichzeitig ein (Fig. 5).

Da die Ablesung der Korrektur von der neuen Abscissenachse

aus unbequem ist, indem man Summen aus je zwei einzeln abzulesenden Anteilen bilden muss, so ist es weit zweckmässiger, erst die neue Abscissenachse zu bestimmen und die Fehler alsdann in Bezug auf diese einzutragen; die endgültigen Korrekturen sind dann von der gewöhnlichen Nullachse aus abzulesen. Die Figuren 3 bis 5 nehmen dann die Gestalt der Fig. 6 bis 8 an.

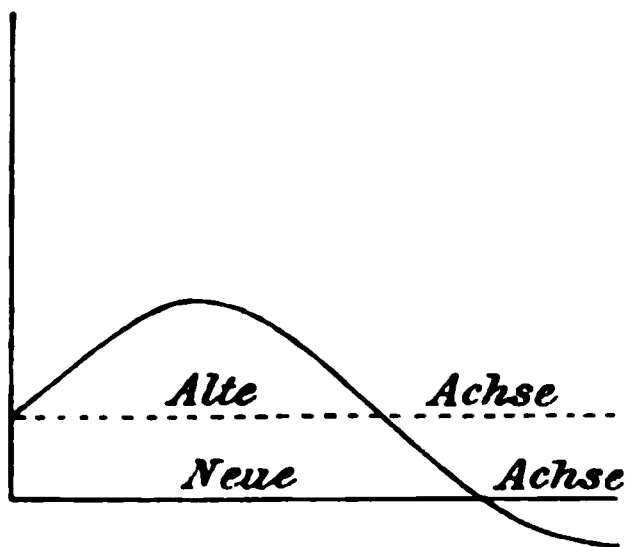


Fig. 6.

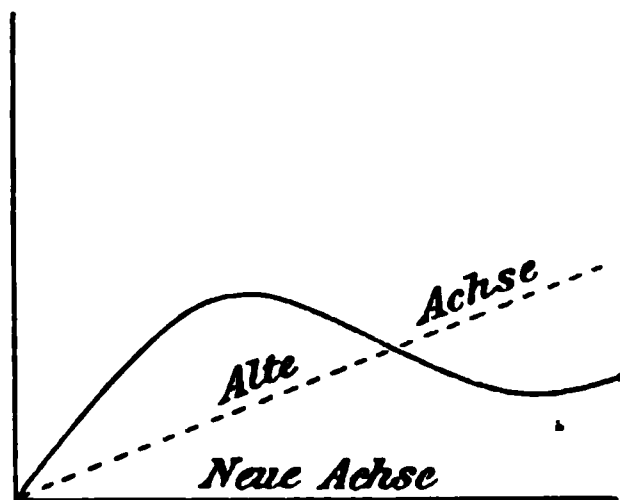


Fig. 7.

Man erledigt auf diese Weise die Summierung beider Korrekturgruppen ein für allemal.

Regeln für das Zahlenrechnen. Rechnungen werden im Allgemeinen mit einer Stelle mehr durchgeführt, als die Genauigkeit

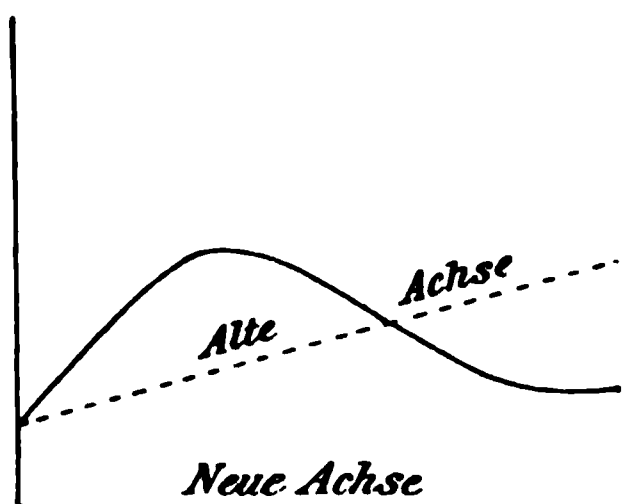


Fig. 8.

der Messungen ergibt. Bei Additionen und Subtraktionen sind die absoluten Werte der Fehler massgebend, bei Multiplikationen und Divisionen die relativen. Der Fehler des Ergebnisses wird dabei von dem grössten Fehler der an demselben beteiligten Summanden und Faktoren bestimmt. Sind z. B. zwei Strecken zusammenzusetzen, von denen eine zu 205.3 cm, die andere zu 0.2869 cm be-

kannt ist, so wird man die Summe nicht auf

$$\begin{array}{r} 205.3 \\ 0.2869 \\ \hline 205.5869 \end{array}$$

ausrechnen, sondern man darf nur für etwaige weitere Rechnungen 205.59 nehmen, oder als Ergebnis 205.6 schreiben, wenn nicht weiter gerechnet werden soll. Denn die Zahl der Stellen in einem experimentellen Ergebnis soll stets gleichzeitig die Grenze der Genauigkeit angeben, derart, dass die vor-

letzte Stelle als sicher, die letzte als unsicher gilt. Nur für ausgedehntere und besondere rechnerische Sorgfalt erfordernde Arbeiten nimmt man noch eine Stelle hinzu, kürzt aber das Resultat wieder wie angegeben.

Bei der Multiplikation und Division erlangt man auch nicht mehr brauchbare Ziffern, als der am ungenauesten bestimmte Faktor enthält. Es ist deshalb nur irreführend, in der gewöhnlichen Weise eine vollständige Multiplikation auszuführen, da man von dem Produkt doch nur höchstens die Hälfte der Ziffern brauchen kann. Ist beispielsweise der Radius r eines Kreises gleich 3.25 cm gefunden worden, so ist der Umfang desselben gleich 2π oder gleich $2 \times 3.25 \times 3.14159$. Von diesen Faktoren sind 2 und 3.14159 fehlerfrei, da sie absolute Zahlenkoeffizienten sind, 3.25 wird nach der angegebenen Regel einen Fehler von einigen Einheiten der letzten Stelle haben. Somit wird das Produkt der drei Zahlen auf einige Einheiten der dritten geltenden Ziffer genau sein und alle folgenden Ziffern sind überflüssig. Statt also das Produkt auf 20.420335 auszurechnen, wird man $\pi = 3.14$ nehmen und damit 20.4 berechnen; alles Weitere ist vom Übel. Allenfalls wird man, wie erwähnt, bei längeren Rechnungen eine Ziffer mehr, also 20.42 benutzen.

Bei der Anwendung von Logarithmen ergibt sich diese Rechnungsart von selbst, indem man die Logarithmen mit einer Stelle mehr als die ungenaueste Zahl enthält, benutzt. Multipliziert man aber in gewöhnlicher Weise, so erlangt man zu viele Ziffern, deren überflüssige Berechnung man sich durch abgekürzte Multiplikation ersparen kann. Das gleiche gilt für die Division.

Haben wir z. B. einen Skalenausschlag am Galvanometer gleich 235.6 mm gefunden und wissen wir, dass ein Volt einen Ausschlag von 184.3 mm giebt, so kann die elektromotorische Kraft mit vier geltenden Ziffern berechnet werden. Die erforderliche Division wird dann folgendermassen geführt:

	Gewöhnliche Rechnung
235.6 184.3 = 1.278	235.6 184.3 = 1.278
184.3	184.3
51.3	5130
36.9	3686
14.4	14440
12.9	12901
1.5	15390
	14744
	646

wobei man bei den einzelnen Teildivisionen fortlaufend eine Ziffer des Divisors weniger benutzt, indem man in jedem Produkt die letzte Ziffer rechts nach dem im Kopfe berechneten folgenden Wert abrundet.

Ebenso wird die Multiplikation ausgeführt, wobei die Ziffern des Multiplikators von links nach rechts genommen werden, statt wie häufig umgekehrt. Ein Beispiel wird jede weitere Erläuterung entbehrlich machen.

Gewöhnliche Rechnung

28.341	28.341
<u>552.69</u>	<u>552.69</u>
14170.5	14170.5
1417.1	1417.05
56.7	56.682
17.0	17.0046
<u>2.6</u>	<u>2.55069</u>
15663.9	15663.78729

Die Gewöhnung an diese Art des Rechnens kann nicht dringend genug empfohlen werden; die gewöhnliche Art muss als unwissenschaftlich bezeichnet werden.

Einige Achtsamkeit beanspruchen die Anfangsziffern bei der Bestimmung der Anzahl geltender Ziffern. Haben wir z. B. 9.3×1.45 zu multiplizieren, so werden wir das Produkt nicht strikt der Regel nach mit nur zwei Ziffern gleich 13 schreiben, sondern mit dreien, nämlich 13.5. Denn betrüge der Fehler in der Zahl 9.3 z. B. eine Einheit, so wäre durch die Abkürzung des Produktes von dem vollständigen Wert 13.485 auf 13 ein viel grösserer Fehler, nämlich einer von 3.6% statt des ursprünglichen von 1.1%, in das Resultat gebracht worden. Die Regel von dem Beibehalten der kleinsten geltenden Zifferzahl soll daher mit der Klausel gelten, dass zweiziffrige Zahlen, deren erste Ziffer 5 oder mehr beträgt als dreiziffrige u. s. w. gezählt werden. Das gleiche gilt für das Resultat. Z. B. $0.92 \times 8.315 = 7.6$ als definitives Ergebnis, $= 7.65$ für weitere Rechnungen; $8.6 \times 0.543 = 4.67$ resp. 4.670.

Nullen vor dem Wert in echten Decimalbrüchen werden nicht als geltende Ziffern gerechnet, 0.000058 hat nur zwei geltende Ziffern. Dagegen sind Nullen am Ende der Zahl hinzuschreiben, wenn sie sich bei der Rechnung oder Messung ergeben; die Zahl 3.200 besagt, dass der Wert auf einige Tausendstel bekannt ist, während 3.2 bedeutet, dass die Fehler einige Zehntel betragen können.

Angenähertes Rechnen. Zu raschen Überschlagsrechnungen kann folgende Regel häufig von Nutzen sein. Sind α und β Grössen, welche kleiner als ca. $\frac{1}{4}$ sind, so ist $(1 \pm \alpha)^m \cdot (1 \pm \beta)^n$ angenähert $= 1 \pm m\alpha \pm n\beta$. Je kleiner α und β sind, um so genauer ist die Regel erfüllt. Die sehr häufig vorkommenden Spezialfälle sind die, dass $m = 1$ und $n = \pm 1$ ist, also $(1 \pm \alpha)(1 \pm \beta) = 1 \pm \alpha \pm \beta$ und $\frac{1 \pm \alpha}{1 \pm \beta} = 1 \pm \alpha \mp \beta$. Durch Zerlegung der gegebenen Zahl in ein rationales Vielfaches von 10 und einen Rest, den man als Bruchteil (am besten prozentischen Bruchteil) der grösseren Zahl ausdrückt, lassen sich viele Divisionen und Multiplikationen mit Hilfe der obigen Regeln annäherungsweise im Kopf ausführen.

Die beiden Zahlenbeispiele auf S. 19 u. 20 würden sich z. B. nach folgendem Schema erledigen:

$$\frac{235.6}{184.3} = \frac{236}{184} = \frac{200 (+ 18\%)}{200 (- 8\%)} = 1 (+ 26\%) = 1.26$$

oder auch

$$\frac{236}{184} = \frac{236 (+ 8\%)}{184 (+ 8\%)} = \frac{255}{200} = 1.27$$

$$28.341 \times 552.69 = 28.3 \times 553 = 30 (- 6\%) \times 500 (+ 11\%) = 15000 (+ 5\%) = 15750. \text{ Oder } 28.3 \times 553 = (28.3 + 6\%) \times (553 - 6\%) = 300 \times 520 = 15600.$$

Man merke sich ferner, dass eine Multiplikation mit $\frac{25}{125}$ einer Division mit $\frac{33}{100}$

Division mit $\frac{2}{4}$ und einer gleichzeitigen Multiplikation mit $\frac{10}{100}$
Multiplikation mit $\frac{8}{3}$ Division mit $\frac{100}{100}$

entspricht.

Rechenhilfsmittel. Eine grosse Anzahl von Messungsmethoden ist von der Gestalt, dass die unmittelbare Ablesung dem zu messenden Wert proportional ist (unmittelbar oder nach Anbringung einer additiven Konstanten). Demgemäss sind Multiplikationen und Divisionen unaufhörlich wiederkehrende Arbeiten, deren schnelle und bequeme Ausführung eine Sache von einigem Belang ist.

Als erstes und allgemeinstes Hilfsmittel stellen sich hier die Logarithmentafeln dar, von denen man je nach der Genauigkeit der

Werte vier- bis siebenstellige benutzen wird. Fast in allen Fällen sind vierstellige Logarithmen ausreichend, und hat man sich erst daran gewöhnt, die Rechnungen mit denselben im Kopf auszuführen, so giebt es kaum ein förderlicheres Hilfsmittel, da die ganze Tafel auf zwei Oktavseiten Platz findet und somit mit einem Blick übersehen werden kann.

Hat man viele Zahlen mit einem und demselben Faktor zu multiplizieren, so schreibt man sich zweckmässig den Logarithmus des konstanten Faktors auf ein Stückchen Papier und legt ihn in der Tafel über den Logarithmus des jeweiligen veränderlichen Faktors, worauf die Addition beider Zahlen im Kopfe leicht auszuführen ist. Bei derartigen Divisionen ist es angenehmer, die Subtraktion durch die Addition der dekadischen Ergänzung des Logarithmus des konstanten Divisors zu ersetzen. Um die Charakteristik kümmert man sich am besten während der Rechnung mit Logarithmen überhaupt nicht, sondern rechnet nur mit den Mantissen; dabei gewöhnt man sich, das Ergebnis durch eine unabhängige Berechnung desselben in runden Zahlen im Kopf zu kontrollieren, wodurch sich die Stellung des Kommas ergibt.

Rechenschieber. Gleichfalls in hohem Masse bequem ist die Anwendung der Logarithmen in Form eines Rechenschiebers. Im Handel kommen vorwiegend nur ganz kleine Taschenapparate für den technischen Gebrauch vor, deren Genauigkeit für die meisten wissenschaftlichen Anwendungen unzureichend ist. Grössere käufliche Apparate müssen, um für unsere Zwecke brauchbar zu sein, mindestens 10 Teilstriche zwischen 1.00 und 1.10 haben. Man prüft sie durch Ausführung von Multiplikationen runder Zahlen. Indes kann man sich mit geringer Mühe selbst derartige Vorrichtungen anfertigen, welche bei noch mässiger Ausdehnung (etwa 1 m Länge) eine Genauigkeit von mehr als 1 : 1000 erreichen lassen und daher bei den meisten Rechnungen Anwendung finden können.

Das Prinzip dieser Vorrichtungen besteht bekanntlich darin, dass man die numerischen Werte der Logarithmen von 1 bis 10 als Längen auf zwei Massstäben abträgt und an die Teilstriche die Numeri der entsprechenden Logarithmen schreibt. Um das Produkt mn zu finden, setzt man den Teilstrich für 1 des ersten Stabes an den Teilstrich für m des zweiten und sucht auf dem ersten den Faktor n auf; gegenüber demselben befindet sich auf dem zweiten Stabe die Zahl für den Wert des Produktes mn . Denn man hat durch diese Operation zum Logarithmus von m den Wert des

Logarithmus von n gefügt (beide als Längen dargestellt) und die gegenüber n befindliche Stelle des zweiten Stabes entspricht der Summe beider Logarithmen. Folglich ist der beigeschriebene Numerus der Wert des Produktes mn . Liegen die zu multiplizierenden Zahlen nicht zwischen 1 und 10, so führt man die Multiplikation ohne Rücksicht auf das Decimalkomma aus und ergänzt dieses durch eine beim blossen Anblick der Faktoren sich ergebende Überschlagsrechnung im Kopfe.

Die Division $\frac{m}{n} = q$ wird derart ausgeführt, dass man den Teilstrich für 1 des ersten Stabes an den Teilstrich für den Divisor n des zweiten Stabes setzt und auf letzterem den Wert des Dividendus m aufsucht. Gegenüber diesem findet man auf dem ersten Stabe den Quotienten q , wie sich alsbald ergibt, wenn man beachtet, dass man $\log m = \log n + \log q$ gemacht hat.

Wenn der Rechenschieber nur eine einmalige Teilung von 1 bis 10 trägt, so sind die Produkte von Faktoren, welche eine Stelle mehr ergeben, nicht mehr gegenüber dem zweiten Faktor zu finden; während 2×3 und 3×3 nach der oben angegebenen Weise gerechnet werden können, ist 4×3 nicht mehr ausführbar. Bei den kleinen Rechenschiebern ist deshalb die erste Teilung um eine zweite, ganz gleiche verlängert, was den Erfolg hat, dass noch eine zweite Logarithmenreihe mit der Kennziffer 1 vorhanden ist (wenn die der ersten gleich Null gesetzt wird), wodurch sämtliche Zahlen bis 100 in die Reihe fallen und somit sämtliche Produkte bis $9.9 \dots \times 9.9 \dots$ beherrscht werden. Bei den genaueren und deshalb längeren Rechenschiebern würden dadurch ungefüge Ausdehnungen notwendig werden; man verzichtet daher auf diese Bequemlichkeit, da man auch Rechenschieber von einfacher Länge zur Auswertung solcher Produkte gleichfalls benutzen kann¹⁾.

Um ein solches Produkt mn , welches eine Stelle (vor dem Komma) mehr hat, als die Faktoren, zu ermitteln, setzt man statt des Anfangspunktes der Teilung des ersten Stabes den Endpunkt derselben an die Zahl m auf dem anderen Stabe und sucht n auf dem ersten auf; diesem Punkte liegt der Wert des Produktes auf dem zweiten gegenüber. Die Richtigkeit des Verfahrens ergibt sich daraus, dass wenn man den Endpunkt an m bringt und den zweiten Stab durch eine angesetzte gleiche logarithmische Teilung

1) Den grössten Teil der Vorzüge eines doppelten Rechenschiebers, ohne zu grosse Länge erreicht man, wenn man ein Stück einer zweiten Skala, etwa bis 1.2 oder 1.5 gehend, anfügt.

rückwärts verlängert denkt, der Anfangspunkt gleichfalls bei m liegen würde.

Ebenso hat man zu verfahren, wenn die Anfangsziffer des Divisors grösser ist als die des Dividendus, so dass der Quotient eine Stelle weniger hat. Um $\frac{m}{n} = q$ zu finden, setzt man den Endstrich des ersten Stabes an den Divisor n auf dem zweiten Stabe, sucht den Divisor auf dem zweiten Stabe auf und findet ihm gegenüber auf dem ersten, den Quotienten. Die Begründung ist die gleiche, wie bei der Multiplikation.

Herstellung eines Rechenschiebers. Zur Anfertigung eines Rechenschiebers gehört vor allen Dingen eine Grundteilung, von welcher die Gebrauchsteilung mittelst des Stangenzirkels kopiert wird. Die Grundteilung befindet sich auf einer Glasröhre, und enthält die Teilstriche für die Logarithmen von 1 bis 2.5 in Stufen von 0.005, d. h. die Logarithmen von 1, 1.005, 1.010, 1.015 2.490, 2.495, 2.500, im ganzen 601 Striche. Die Logarithmen dieser Zahlen sind 0.00000, 0.00217, 0.00432, 0.00647, . . . 0.39620, 0.39707, 0.39794. Man bestimmt nun die Länge, welche die Einheit des Logarithmus darstellen soll; dieselbe sei 80 bis 100 cm, was als bequeme Länge anzusehen ist. Bei den neueren Teilmaschinen pflegt ein Schraubengang gleich einem Millimeter zu sein; alsdann entspricht eine Umdrehung der Schraube einer Änderung von 0.001 im Wert des Logarithmus. Da der Unterschied der Logarithmen von 1.000 und 1.005 0.00217 beträgt, so ergibt sich, dass die ersten Teilstriche um 2.17 mm auseinander liegen; die letzten für 2.495 und 2.500 haben dagegen nur 0.87 mm Abstand.

Man spannt die Röhre auf die Platte der Teilmaschine (s. w. u. S. 30), regelt die Strichlänge auf etwa 1 cm und führt nun die in der nachstehenden Tabelle gegebene Teilung aus. Hat die Schraube zwischen 0.07 und 0.1 cm Gang, so kann man die Zahlen der Tabelle unmittelbar als Schraubenumdrehungen rechnen, anderenfalls müssen sie entsprechend vervielfältigt oder geteilt werden. (S. d. T. auf S. 26 u. 27.)

Der Rechenschieber selbst besteht aus zwei etwas über 1 m langen geraden Stäben von Holz, 1.5 cm breit und 0.5 cm dick, die auf einer Seite mit glattem Zeichenpapier beleimt sind und durch zwei innen mit Leder oder Tuch bekleidete Hülsen von Blech so miteinander verbunden sind, dass sie sich der Länge nach aneinander verschieben lassen; jeder Stab trägt an einem Ende eine der

Hülsen befestigt, durch die der andere gleitet, wie das die beistehende Figur 9 zeigt.

Man befestigt die Glasröhre mit der Grundteilung auf zwei brückenförmigen Trägern und den zusammengeschobenen Rechenschieber, an welchem die Teilung gemacht werden soll, in seiner Verlängerung. Mittels eines Stangenzirkels überträgt man in der

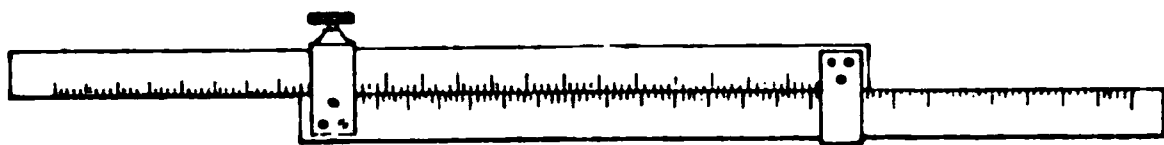


Fig. 9.

weiter unten (S. 36) geschilderten Weise die Striche, indem man gleichzeitig auf beiden Stäben des Rechenschiebers die Teilung so herstellt, dass die Striche an der Berührungslinie der Stäbe zusammenstossen (Fig. 10).

Die Teilung wird ausgeführt, indem man zunächst die Logarithmen von 1.00 bis 2.00, also 201



Fig. 10.

Striche überträgt. Dann wird der Rechenschieber näher an die Mutterteilung gebracht und der Stangenzirkel so eingestellt, dass der Anfangspunkt der Teilung mit dem letzten Strich der übertragenen Teilung zusammenfällt; in dieser Stellung wird die ganze Mutterteilung von 1.0 bis 2.5 übertragen, indem die Fünfer und Zehner nicht mehr bei jedem zehnten und zwanzigsten, sondern bei jedem fünften und zehnten Strich gezogen werden. Denn die Unterschiede der Logarithmen von 2.0 bis 5.0 sind halb so gross, wie die der Logarithmen von 1.0 bis 2.5; man kann also dieselbe Teilung benutzen, wenn man jedem Intervall den doppelten Wert giebt. Auf diese Weise gelangt man zum Logarithmus von 5.0. Jetzt wird der Rechenschieber wieder näher gebracht und der Stangenzirkel so eingestellt, dass seine Spitze auf 1.25 steht, während die Feder mit dem letzten Strich zusammenfällt und die Teilung beendet, indem jeder fünfte Strich lang gezogen wird. Denn jetzt hat jeder Strich der Teilung die vierfache Bedeutung und zwischen 5.0 und 5.1 sind nur fünf Teilstriche vorhanden, ebenso wie zwischen 1.250 und 1.275.

Diese etwas umständliche Zusammensetzung der Teilung ist nötig, um die Abstände einigermaßen gleichförmig zu machen; wollte man dieselbe Stufenfolge von 0.005 Einheiten beibehalten, wie sie am Anfange benutzt war, so kämen die letzten Striche um

0.22 mm entfernt heraus, was weder unter diesen Umständen herstellbar, noch auch ablesbar wäre. Durch die zweimalige Verdoppelung

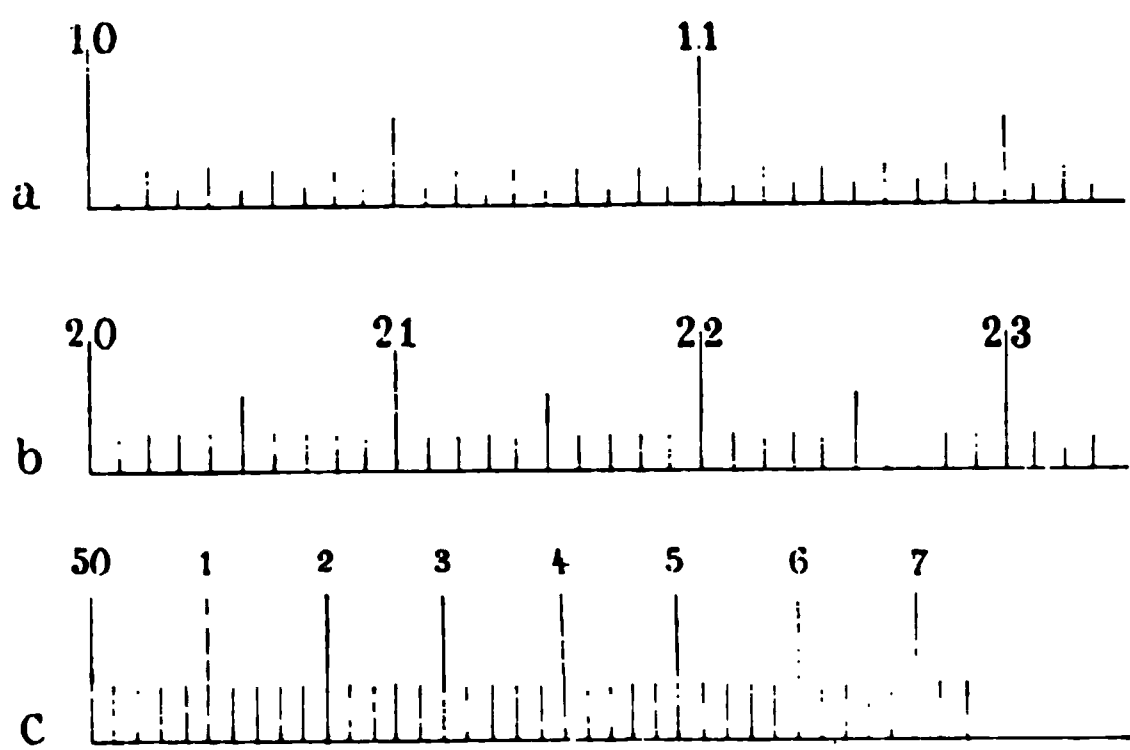


Fig. 11.

des Intervalls steigt der Abstand auf 0.88 (genauer 0.87) mm, welches ein brauchbarer Wert ist.

Ist die Teilung durchgeführt, wobei sie zwischen 1.0 und 2.0 die Gestalt *a*, von dort bis 5.0 die Gestalt *b* und von dort bis zu Ende die Gestalt *c* (Fig. 11) hat, so

Tabelle für die Mutterteilung des Rechenschiebers.

0.00	51.15	96.91	138.30	176.09	210.85
2.17	53.08	98.64	139.88	177.54	212.19
4.32	55.00	100.37	141.45	178.98	213.52
6.47	56.90	102.09	143.01	180.41	214.84
8.60	58.81	103.80	144.57	181.84	216.17
10.72	60.70	105.51	146.13	183.27	217.48
12.84	62.58	107.21	147.68	184.69	218.80
14.94	64.46	108.90	149.22	186.11	220.11
17.03	66.33	110.59	150.76	187.52	221.41
19.12	68.19	112.27	152.29	188.93	222.72
21.19	70.04	113.94	153.81	190.33	224.01
23.25	71.88	115.61	155.34	191.73	225.31
25.31	73.72	117.27	156.81	193.12	226.60
27.35	75.55	118.93	158.36	194.51	227.89
29.38	77.37	120.57	159.87	195.90	229.17
31.41	79.18	122.22	161.37	197.28	230.45
33.42	80.99	123.85	162.86	198.66	231.72
35.43	82.79	125.48	164.35	200.03	233.00
37.43	84.58	127.10	165.84	201.40	234.26
39.41	86.36	128.72	167.32	202.76	235.53
41.39	88.14	130.33	168.79	204.12	236.79
43.36	89.91	131.94	170.26	205.48	238.05
45.32	91.67	133.54	171.73	206.83	239.30
47.27	93.42	135.13	173.19	208.17	240.55
49.22	95.17	136.72	174.64	209.52	241.80

Fortsetzung.

243.04	273.00	301.03	327.36	352.18	375.66
244.28	274.16	302.11	328.38	353.15	376.58
245.51	275.31	303.20	329.40	354.11	377.49
246.74	276.46	304.28	330.41	355.07	378.40
247.97	277.61	305.35	331.43	356.03	379.31
249.20	278.75	306.43	332.44	356.98	380.21
250.42	279.89	307.50	333.45	357.93	381.12
251.64	281.03	308.56	334.45	358.89	382.02
252.85	282.17	309.63	335.46	359.84	382.92
254.06	283.30	310.69	336.46	360.78	383.82
255.27	284.43	311.75	337.46	361.73	384.71
256.48	285.56	312.81	338.46	362.67	385.61
257.68	286.68	313.87	339.45	363.61	386.50
258.88	287.80	314.92	340.44	364.55	387.39
260.07	288.92	315.97	341.43	365.49	388.28
261.26	290.03	317.02	342.42	366.42	389.17
262.45	291.15	318.06	343.41	367.36	390.05
263.64	292.26	319.11	344.39	368.29	390.94
264.82	293.36	320.15	345.37	369.22	391.82
266.00	294.47	321.18	346.35	370.14	392.70
267.17	295.57	322.22	347.33	371.07	393.58
268.34	296.67	323.25	348.30	371.99	394.45
269.51	297.76	324.28	349.28	372.91	395.33
270.68	298.85	325.31	350.25	373.83	396.20
271.84	299.94	326.34	351.22	374.75	397.07
					397.94

wird sie beziffert und der Rechenschieber ist zum Gebrauch fertig. Er hält sich ziemlich lange brauchbar; ist er schmutzig geworden, so kann man ihn wiederholt durch Abreiben mit Radiergummi reinigen.

Logarithmische Rechentafel. Eine sehr geschickte Anordnung nach dem Prinzip des Rechenschiebers ist die Rechentafel von J. Billeter in Zürich¹⁾. Man denke sich einen logarithmischen Rechenschieber in mehrere gleiche Stücke geteilt und diese in Gestalt eines horizontalen Gitters unter einander gelegt, so dass die Teile des oberen und die des unteren Stabes sich gleichzeitig bewegen. Man erlangt dadurch den Vorteil, dass die Länge des Apparates sich in demselben Verhältnis verkleinern lässt, während die entsprechende Verbreiterung keinen Nachteil bringt.

¹⁾ Vertreter für Deutschland L. Resch in Meerane, Sachsen.

Praktisch ist die Sache so ausgeführt, dass die dem oberen Stabe entsprechende Teilung auf einer Tafel hergestellt ist, während die des unteren Stabes auf die Unterseite einer mit Griffen versehenen Glasplatte geklebt ist. Die Glasplatte wird nach den S. 23 gegebenen Regeln auf die Tafel gelegt. Um ohne Verstellung der Glasplatte sämtliche Produkte des eingestellten Faktors ablesbar zu machen, ist statt der einfachen zerlegten logarithmischen Teilung eine vierfache angebracht, die man sich so entstanden denken kann, dass an die erste Teilung rechts um eine Zeile nach oben versetzt eine zweite, und unter beide je eine weitere Teilung gelegt worden ist. Dadurch kommt jeder Faktor viermal auf der Tafel vor und es giebt immer eine Stelle desselben, wo die aufgelegte Glasplatte die Tafel nirgend überragt, wo also alle Produkte gleichzeitig eingestellt sind.

Von den verschiedenen Formen des logarithmischen Rechenschiebers ist die eben erwähnte die praktischste, da sie bei sehr mässigen Grössenverhältnissen schon eine ganz erhebliche Genauigkeit erreichen lässt. Eine Tafel von 15×27 cm hat zwischen 1.0 und 1.1 fünfzig Teilstriche, ist also direkt in 0.002 geteilt und gestattet, wenn man Viertel schätzt, auf ein halbes Promille genau zu rechnen. Der allgemeinen Einführung dieses Rechenhilfsmittels ist nur der hohe Preis hinderlich, (welcher mit den Herstellungskosten des einfachen Apparates in gar keinem Verhältnis steht). Einen Rechenschieber mit spiralförmig gewundenen Skalen bringt Stanley, London in den Handel.

Andere Hilfsmittel. Ausser der Anwendung von Logarithmen in ihren verschiedenen Gestalten kommen für unsere Zwecke noch die „Rechentafeln“ in Betracht. Solche bestehen aus methodisch geordneten Produkten aller zwei- oder dreistelligen Zahlen. Neben den etwas unhandlichen zwei Bänden der Crelle'schen Rechentafeln, welche die Produkte aller dreistelligen Zahlen enthalten, ist als zwar viel handlicher, aber weniger vollständig die Rechentafel von H. Zimmermann zu nennen, welche die Produkte aller dreistelligen Zahlen mit den Faktoren 1 bis 100 bringt. Der Gebrauch dieses Hilfsmittels ist ebenfalls recht nützlich und für schwache Mathematiker bequemer zu erlernen als der der Logarithmen.

Endlich sind die Rechenmaschinen zu erwähnen, welche gleichfalls schnelle Arbeit ermöglichen. Ihr Vorzug tritt indessen hauptsächlich bei vielstelligen Rechnungen zu Tage. Beim Multiplizieren (resp. Dividieren) einer Reihe von Zahlen mit demselben konstanten Faktor macht man nicht jede Operation von neuem, sondern lässt

das jeweilige Resultat stehen und dreht die Kurbel um den Betrag der Differenz der eben multiplizierten Zahl und der nächstfolgenden weiter. Man kann auf diese Weise zum Schluss einer Zahlenreihe eine wertvolle Kontrolle der Richtigkeit der einzelnen Operationen haben, wenn man die letzte Zahl unabhängig mit dem Faktor multipliziert ¹⁾.

Zweites Kapitel.

Längenmessung.

Allgemeines. Sämtliche Messinstrumente beruhen auf optischen Ablesungen und setzen somit Längenteilungen voraus. Unter Umständen, wie z. B. bei der Wage, können diese Teilungen auf kurze Strecken zusammenschrumpfen, indem der grösste Teil der Messung in die Abzählung der Gewichtsstücke verlegt wird; meist handelt es sich aber um längere Teilungen mit zahlreichen Strichen. Auch die Winkelablesungen an geteilten Kreisen ist in letzter Instanz nur eine Vergleichung von Strecken, nämlich den zu den Winkeln gehörigen Bogenlängen.

Daher ist die Herstellung, Prüfung und Ablesung von Teilungen eine immer wiederkehrende Arbeit in den messenden Wissenschaften, die man verstehen muss, wenn man quantitative Untersuchungen ausführen will.

Als Norm der Länge gilt in der Wissenschaft gegenwärtig allgemein das Meter, welches durch den Abstand zweier Marken auf einem in Paris aufbewahrten Platin-Iridiumstabe definiert ist; von diesem sind genau untersuchte Kopieen im Besitz der meisten Kulturstaaten. Vorhandene Massstäbe können durch Vermittelung der betreffenden Behörden (für Deutschland die Normal-Aichungskommission in Berlin) auf das Normal-Meter bezogen werden.

Als Einheit der Länge wird vorwiegend das Centimeter, der hundertste Teil eines Meters, zu wissenschaftlichen Zwecken benutzt. Die Bezeichnung ist cm.

Die Teilmaschine. Die Längenteilmaschine besteht aus einer horizontal gelagerten Schraube, mittelst deren ein Schlitten

¹⁾ Briefliche Mitteilung von Prof. Runge.

längs einer parallelen Prismaführung bewegt werden kann und einer am Körper der Maschine befestigten Vorrichtung, um Marken zu machen. Beide Teile können auch ihren Platz tauschen, so dass das Lager stillliegt und das Reisserwerk bewegt wird. Sie gehört zu den unentbehrlichsten Ausrüstungsgegenständen eines physikochemischen Laboratoriums.

Jede Schraube hat „toten Gang“, d. h. die mit der Schraube gemachte Einstellung ist verschieden, je nachdem die letzte Drehung der Schraube rechts oder links herum¹⁾ stattgefunden hat. Bei der Teilmaschine pflegt der tote Gang wegen der Grösse des Schlittens nicht unbeträchtlich zu sein, so dass man es sich zur ersten Regel bei ihrer Benutzung machen muss, immer in einem Sinne, rechts herum, einzustellen. Hat man einmal zufällig die beabsichtigte Einstellung überschritten, so geht man um mindestens eine Drehung zurück und wiederholt die Einstellung in richtigem Sinne. Bei der

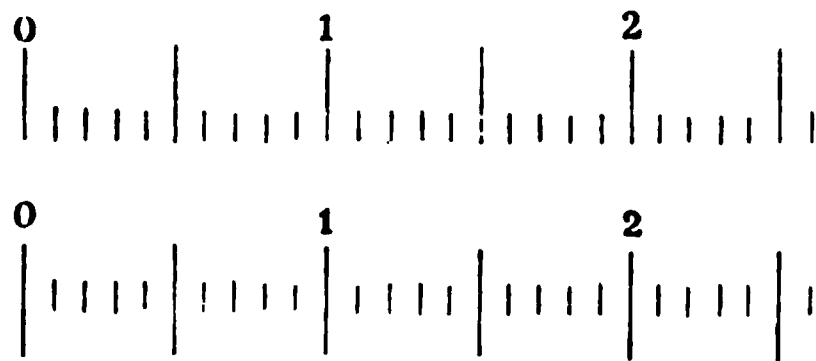


Fig. 12.

Anschaffung einer Teilmaschine kaufe man eine solche, deren Schraubengang möglichst nahe ein Millimeter ist; man spart sich dadurch ausserordentlich viel Arbeit. Der Kopf der Schraube ist in 100 Teile geteilt und giebt demnach 0.01 mm in unmittelbarer Ab-

lesung, 0.001 mm in leichter Schätzung.

Das Reisserwerk hat eine Einrichtung, um beliebig kürzere oder längere Striche zu machen. Bei der Ausführung von Teilungen genügen meist zwei Strichlängen, indem jeder fünfte Strich den

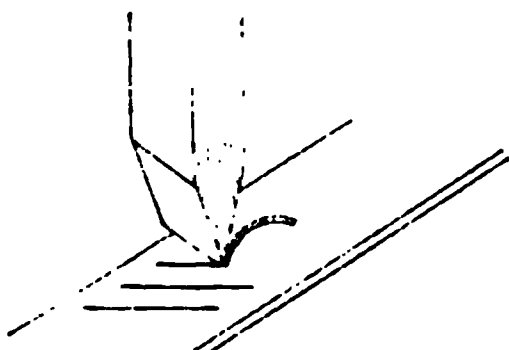


Fig. 13.

anderen gegenüber ausgezeichnet wird. Die Zehner brauchen nicht besonders hervorgehoben zu werden, da sie ohnedies durch die Bezifferung kenntlich sind. Eine solche Teilung sieht demnach aus, wie in Fig. 12 dargestellt. Im allgemeinen ist es zweckmässig, die Einerstriche ziemlich kurz zu machen.

Für Teilungen in Messing, Elfenbein, Silber u. dgl. benutzt man einen stählernen Stichel, welcher eine schräge Schneide besitzt und mit der Spitze derselben voran bewegt wird (Fig. 13, wo die Art angedeutet ist, wie der Span ausgehoben wird). Je nach der Härte des Materials und der gewünschten Breite der Striche ist der

¹⁾ Mit rechts herum soll eine Drehung im Sinne des Uhrzeigers bezeichnet werden.

durch Belastung regulierbare Druck zu wählen. Den Stichel nimmt man am besten glashart, damit er seine Schneide während der Arbeit möglichst wenig ändert¹⁾. Stumpf gewordene Stichel werden mit Petroleum auf einem „Arkansas-Stein“ (in den Werkzeughandlungen käuflich) wieder angeschliffen.

Teilungen auf Glas. Für Teilungen auf Glas, die häufigsten aller vorkommenden, hat man die Wahl zwischen dem Diamant und der Flusssäure. Ersterer giebt feinere Striche, wenn man eine gute Einstellung gefunden hat und ist insbesondere anzuwenden, wenn es sich um die Herstellung von Mikrometerteilungen handelt. Er hat aber den Nachteil, dass er das Glas leicht spaltet und es in hohem Masse zerbrechlich macht. Deshalb soll man niemals Teilungen auf Glasröhren, welche Temperaturwechseln ausgesetzt sind, mit dem Diamanten ausführen.

Man benutzt einen gewöhnlichen Schreibdiamanten, den man an Stelle des Stichels in das Reisserwerk der Teilmaschine spannt und muss einige Sorgfalt daran wenden, die richtige Stellung und Belastung des Diamants durch vorgängige Proben zu ermitteln.

Man beachte, dass häufig eine in der Aufsicht sichtbare Teilung in der Durchsicht nicht sichtbar ist. Ferner achte man darauf, dass die Fallhöhe des Diamanten nicht zu gross ist, dass man ihn langsam auf den Gegenstand senkt, und dass er möglichst kurz in das Reisserwerk eingespannt ist (damit er nicht federt). Anderenfalls ist der Anfang jedes Teilstriches leicht mit einer Zacke versehen.

Viel leichter sind Teilungen auf Glas mittelst Flusssäure auszuführen; auch wird das Glas an den mit Flusssäure geätzten Stellen nicht brüchig.

Sie werden am besten mit Hilfe einer feinen Nähnadel radiert, deren Spitze möglichst fein geschliffen ist. Die Nähnadel wird entweder mit Gips oder Siegelack in ein Rohr eingekittet oder in ein geschlitztes Messingstück eingeschlagen. Die Spitze darf höchstens 1 bis 2 mm hervorragen, damit sie nicht federt. Der Stichel etc. soll aus möglichst geringer Höhe langsam auf den Gegenstand gesenkt werden.

Man beginnt damit, den zu teilenden Gegenstand zu erwärmen und mit geschmolzenem Wachs zu überziehen. Gelbes (nicht weisses, gebleichtes) Bienenwachs eignet sich gut dazu, ebenso Ozokerit. Man thut wohl, dem geschmolzenen Wachs etwas dunkle

¹⁾ Aus diesem Grunde sind Splitter von „Carborundum“ sehr geeignet zur Herstellung von Teilstrichen (auch auf Glas).

Ölfarbe (Malerfarben in Tuben, etwa Preussisch-Blau) zuzusetzen, um die Dicke und Gleichförmigkeit der Wachsschicht beurteilen zu können und trägt mittelst eines Pinsels oder eines an einen Draht gebundenen Wattebäuschchens das geschmolzene Wachs gleichförmig auf.

Sehr geeignet ist auch ein Überzug mit sog. flüssigem Ätzgrund, den man in jedem lithographischen Geschäft erhält, aber auch selbst durch Auflösen von Wachs und Asphalt in Terpentinöl bereiten kann.

Ist es gelungen, eine gute Schicht ohne Lücken und Wulste herzustellen, was ein wenig Übung erfordert, so befestigt man nach dem Erkalten den Gegenstand auf dem Schlitten der Teilmaschine, achtet sorgfältig darauf, dass er parallel der Schraube liegt und sich unter der Last des Stichels in keiner Weise bewegen kann, und führt die gewünschte Teilung aus. Hat man einen Fehler gemacht, so ist es am besten, den Gegenstand abzunehmen, ihn geschickt durch eine Flamme zu ziehen, so dass das Wachs einen Augenblick geschmolzen ist und die Striche zusammenfliessen, und die Teilung neu zu beginnen. Nach einiger Übung kann man hierbei Wulste vermeiden; sind solche aber entstanden, so muss man das Überziehen ganz wiederholen.

Man kann auch die fehlerhafte Stelle ohne den Gegenstand von der Teilmaschine zu nehmen durch Überpinseln mit Ätzgrund ausbessern; das Reisserwerk muss dabei vorsichtig in die Höhe gehoben werden. Ein gutes Überpinseln erfordert einige Geschicklichkeit. Es muss u. a. darauf geachtet werden, dass das Streichen in der Richtung der Striche ausgeführt wird. Ist das Überpinseln gelungen, so dreht man die Schraube bis zu den noch brauchbaren Teilstrichen zurück, darauf wegen des toten Ganges eine Drehung voraus und wartet ca. 2 Minuten bis die elastischen Nachwirkungen sich ausgeglichen haben, worauf man die Teilung fortsetzt. Enge Teilungen lassen sich auf diese Weise meist nicht korrigieren, da die ursprünglichen und späteren Teilstriche nie vollkommen zusammenfallen.

Nach Ausführung der Teilung sind oft Ziffern und andere Bezeichnungen aufzubringen. Das geschieht am bequemsten mit einer reinen, spitzen und harten Schreibfeder, mittelst deren sich gut radieren lässt. Für feinere Züge dient eine in einem Halter gefasste starke Nähnadel. Man untersucht nach der Ausführung die Linien darauf, ob sie durch das Wachs gehen und am Grunde die glänzende Glasfläche erkennen lassen.

Das Ätzen in Glas. Um die Striche zu ätzen, befestigt man ein Wattebäuschchen an einem Draht und überpinselt mittelst desselben die Teilung mit konzentrierter Flusssäure, wie sie als rohe rauchende Flusssäure im Handel vorkommt. Dann wäscht man die Flusssäure ab (man hüte sich, die Hände, insbesondere die Fingerspitzen, damit in Berührung zu bringen), trocknet das Rohr und entfernt den Wachsüberzug durch Erwärmen und Abreiben.

Man überzeuge sich durch einen blinden Versuch, ob die Flusssäure zum Ätzen brauchbar ist und wie lange die Einwirkung stattzufinden hat. In der Regel wird einmaliges Überpinseln von ca. 15 Sekunden Einwirkungsdauer genügen. Bei tiefen Strichen muss man 2 bis 3 mal überpinseln und dementsprechend länger warten.

Konzentrierte Flusssäure ätzt Glas mit glänzendem Strich sehr glatt und scharf, während Flusssäuredämpfe matte Ätzung bewirken. Für die Zwecke des Laboratoriums ist die glatte Ätzung meist gut verwendbar, und das Verfahren mit flüssiger Säure empfiehlt sich dem mit den Dämpfen gegenüber durch die grosse Schnelligkeit der Ausführung und die Vermeidung der schädlichen Dämpfe. Man kann auf diese Weise selbst Mikrometer von 0.01 oder 0.02 cm sauber und gut erhalten.

Zuweilen zeigen sich die Striche unterbrochen und nicht völlig ausgeätzt. Dies liegt entweder daran, dass die Radiernadel nicht genügend belastet war oder meist an falschem Auftrag der Säure. Man muss das Wattebäuschchen reichlich benetzen und beim Pinseln Bewegungen in der Richtung der Striche nicht versäumen. Übrigens fliesst die Säure so bereitwillig auf den blossgelegten Linien des Glases, dass überall, wo der Pinsel hingelangt ist, auch Ätzung erfolgt.

Zeigt sich Neigung zum „Unterfressen“, d. h. sind die Striche flach und an einzelnen Stellen stark verbreitert, so ist meist die Säure zu schwach. Zuweilen liegt es auch daran, dass der Wachsüberzug zu dünn war. Man kann die richtige Dicke des letzteren daran beurteilen, dass die erkaltete Oberfläche matt sein muss und nicht durchsichtig und glasglänzend sein darf.

Um die Striche besser sichtbar zu machen, reibt man sie mit Farbe ein. Anwendbar sind mit etwas Sikkativ versetzte Malerfarben in Tuben, auch Druckerschwärze mit etwas Dammarlack. Zum Abreiben benutzt man Schreibpapier, da Fliesspapier oder Leinwand die Farbe aus den Strichen wieder herausholen.

Mikrometerskalen kann man auch durch photographische Verkleinerung grösserer Skalen erhalten. Man zeichnet sich in passendem Massstabe die betr. Skalen auf Zeichenpapier mit Tusche auf, oder ritzt sich dieselbe in eine mit Asphaltlack überzogene Milchglas-scheibe und macht mit kleiner Blende auf möglichst feinkörniger Emulsion (am besten auf Collodiumplatte) eine verkleinerte Aufnahme, von der man eventuell Kopien auf Chlorsilbergelatine- oder Pigmentplatten machen kann. Um das Entwickeln und Kopieren zu erleichtern, nimmt man neben der Skala irgend ein makroskopisch sichtbares Objekt auf. Die photographische Methode gestattet mannigfache Abänderungen.

Prüfung der Teilmaschine. Die Herstellung einer richtigen Schraube für die Teilmaschine ist zwar eine sehr schwierige Aufgabe, wenn die Fehler nicht über 0.01 mm steigen sollen; bis auf einige Hundertstel Millimeter genaue Schrauben liefert die heutige Technik dagegen ohne besondere Mühe. Um sich von der Beschaffenheit der Schraube zu überzeugen, befestigt man ein Mikroskop an dem Körper der Teilmaschine und befestigt auf dem Schlitten ein kleines Lineal, am besten von Stahl (damit es die gleiche Wärmeausdehnung besitzt, wie die Maschine), auf welchem in geeignetem Abstände von 20 bis 100 Schraubenwindungen zwei zarte Linien oder Punkte oder sonstige Marken angebracht sind. Dieser Abstand wird mittelst der Schraube gemessen, indem man nach einander beide Marken mit dem Fadenkreuz des Mikroskopokulars zur Deckung bringt, wobei sorgsam auf Vermeidung des toten Ganges zu achten ist. Ist die erste Strecke am Ende der Schraube gemessen, so verschiebt man das Lineal ungefähr um den Abstand der Striche und stellt wieder auf beide ein; so fährt man fort, bis die ganze Schraube durchgemessen ist. Jede Einstellung wird mehrfach, z. B. fünfmal wiederholt.

Hierbei ergibt sich zunächst schon ein Urteil über die Güte der Schraube, indem die eingestellten Längen bis auf 0.01 mm übereinstimmen werden, wenn die Schraube gut ist. Um eine Korrektionstabelle anzufertigen, addiert man sämtliche gemessenen Längen, nimmt das arithmetische Mittel derselben und bildet die Differenzen der einzelnen Messungen gegen das Mittel; dies sind dann die Fehler $d_1, d_2, d_3 \dots$ der einzelnen Strecken. Addiert man diese Fehler in der Gestalt $d_1, d_1 + d_2, d_1 + d_2 + d_3, d_1 + d_2 + d_3 + d_4$ u. s. w., so erhält man die Korrekturen für die einzelnen je um den Abstand der Striche entfernten Stellen der Schraube. Aus diesen Werten wird schliesslich nach Anweisung der S. 17 die graphische Korrek-

tionskurve entworfen, mittelst deren man die Korrekturen für die Zwischenwerte interpoliert.

Ausser dieser einfachen Methode giebt es kompliziertere, welche eine weit eingehendere Kenntnis der Schraube vermitteln, als sie auf diesem Wege gewonnen wird. Für unsere Zwecke kommen sie schwerlich in Betracht, da die Teilmaschine selten über einige Hundertstel Millimeter hinaus in Anspruch genommen wird. Ganz kleine Strecken, welche genauer gemessen werden sollen, misst man nicht mittelst der langen Schraube der Teilmaschine, sondern mit kleineren Schrauben oder Mikrometern.

Die Konstante der Schraube oder die Ganghöhe wird bestimmt, indem man eine bekannte Länge, einen Normalmassstab, misst und die (korrigierte) Zahl der Umdrehungen in die Länge dividiert. Ist die Ganghöhe sehr nahe gleich einem Millimeter, so kann man die Korrektionskurve nach Anweisung der S. 17 und 18 so konstruieren, dass sie die Ablesungen auf wahre Millimeter reduziert.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass die Korrektionskurve nicht nur für jede mit der Teilmaschine gemachte Messung brauchbar ist, sondern auch benutzt werden kann, um richtige Teilungen mit einer fehlerhaften Schraube auszuführen. Zu dem Zwecke müssen die Korrekturen beim Einstellen mit umgekehrtem Zeichen berücksichtigt werden.

Andere Teilvorrichtungen. In vielen Fällen lässt sich die Teilmaschine durch einfachere und wohlfeilere Einrichtungen ersetzen. Falls es sich nur um die Ausführung von Millimeterteilungen handelt, genügt eine Mutterteilung auf einer Glasröhre, welche man mittelst eines Stangenzirkels überträgt.

Dieses sehr praktische von B u n s e n angegebene Verfahren führt man zweckmässig folgendergestalt aus. Die auf einer Röhre aus hartem Kaliglas von 1.5 bis 2 cm Durchmesser befindliche, auf der Teilmaschine hergestellte Mutterteilung wird auf zwei Brücken von starkem Messing (Spannweite 6—8 cm, Höhe 2 cm) am Ende eines Brettes befestigt, welches etwa die doppelte Länge der Mutterteilung hat; für letztere genügt meist eine Länge von 50 cm. Parallel der Verlängerung der Röhrenachse sind einige Linien auf dem Brett gezogen, welche die richtige Stellung des zu teilenden Objekts zu finden gestatten. Lineale und dergl. werden durch übergelegte Brücken und Schrauben, oder auch einfach mit Klebwachs befestigt; Röhren liegen in prismatisch ausgeschnittenen Trägern aus

Kork, die durch einen Stift festgehalten werden und auch bei ihnen genügt meist eine Befestigung mit Klebwachs¹⁾ (Fig. 14).

Die Teilung wird vermittelt eines Stangenzirkels (Fig. 15) übertragen, der zum Zwecke bequemer Verlängerung aus zwei nebeneinander gleitenden Stäben besteht, deren Lage durch eine Druckschraube unveränderlich gemacht werden kann. Am hinteren Ende

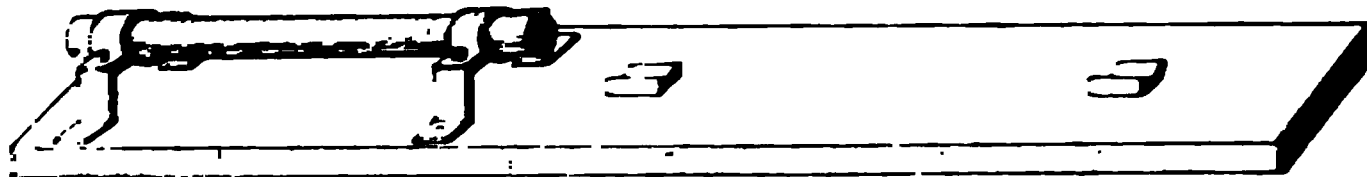


Fig. 14.

trägt er eine kurze Stahlspitze, welche in die vertieften Teilstriche gesetzt wird; damit die Spitze stets regelmässig über der Mitte der Röhre bleibt, befindet sich am Ende des Stangenzirkels noch eine gabelförmige Führung, welche in der in der Fig. 15 angedeuteten Weise sich über die Röhre legt. Das vordere Ende des Stangen-

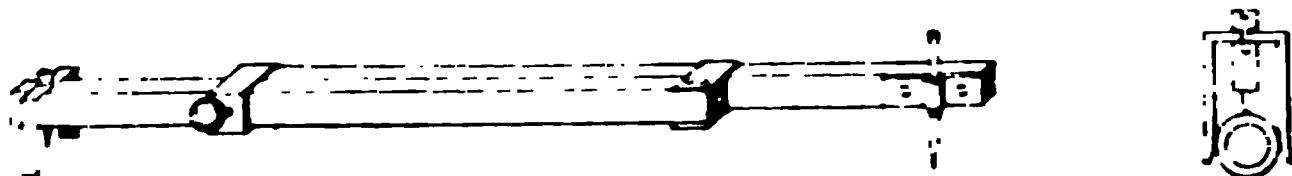


Fig. 15.

zirkels ist für Radierungen in Wachs mit einer Nadel versehen, für Teilungen auf Papier kann man diese durch eine Reissfeder ersetzen. Teilungen in Metall sind mit dieser Vorrichtung nicht anders als durch Ätzung (Salpetersäure auf Wachsgrund) herzustellen, da die Erzeugung von Strichen mittelst des Stichels zu grosse Kraft erfordert.

Man muss sich einigermaßen üben, die Teilungen auszuführen, indem die linke Hand das Einfallen der Spitze in die Vertiefungen der einzelnen Striche regelt und sichert, während die rechte ohne Zwang und Druck die Teilstriche zieht. Vorrichtungen zum Einhalten der langen und kurzen Linien ist entbehrlich. Auf Glasröhren benutzt man nach dem Augenmass die höchste Linie als Leitlinie und macht die Einerstriche ziemlich kurz. Bei der Her-

¹⁾ Ein sehr brauchbares Klebwachs kann man sich durch Zusammenschmelzen von Colophonium, Terpentin- oder Leinöl mit gelbem Wachs, oder von gelbem Erdwachs, Asphalt und etwas Vaseline herstellen. Die geschmolzene gut verrührte Masse wird in flache Blechkästen gegossen und muss nach dem Erstarren gut durchgeknetet werden. Letzteres Klebwachs hat den Vorzug, dass es weder von Säuren noch Alkalien merklich angegriffen wird.

stellung von Papierskalen kann man durch parallel der langen Kante gezogene Bleistiftlinien die Strichlängen vormerken.

Willkürliche Einheit. Mittelt der vorbeschriebenen Einrichtungen lassen sich nur Millimeter oder Vielfache desselben übertragen. Liegt die Aufgabe vor, eine gegebene Strecke in eine bestimmte Anzahl Teile zu teilen oder überhaupt Teilstriche von anderer Entfernung als ganze Millimeter zu ziehen, so müssen andere Hilfsmittel dienen.

Am einfachsten löst man die Aufgabe dadurch, dass man die Entfernung der Endpunkte mit der Teilmaschine misst, durch Division mit der Anzahl der zu machenden Teilstriche den Wert jedes Intervalls erfährt und sich eine entsprechende Tabelle herstellt, welche man bei der Ausführung der Teilung benutzt.

Bunsen hat für den gleichen Zweck ein System von auf Glas geätzten Linien angegeben, welche von einem Punkt auslaufen und eine Gerade in gleichen Abständen schneiden (Fig. 16). Wird ein Lineal parallel dieser Geraden über die Striche gelegt, so hat man eine Einteilung in entsprechend verkleinertem Massstabe. Indessen hat diese Einrichtung den Nachteil, dass die verschiedenen Linien von dem Lineal unter verschiedenen Winkeln geschnitten werden, wodurch das Einsetzen der Spitze des Stangenzirkels in verschiedener Weise erfolgt und die Übertragung ungenau wird. Rationeller ist es daher, statt dessen eine Platte zu benutzen, auf welcher parallele Linien von gleichem Abstand (z. B. 0.5 mm) geätzt sind; legt man in irgend einer Richtung das Lineal über die Platte, so erhält man eine entsprechend vergrößerte Teilung und der Stangenzirkel fällt bei jedem Strich unter gleichem Winkel ein. Am zweckmässigsten legt man, wie in der Fig. 17 angedeutet ist, das Liniensystem schräg auf eine längliche Spiegelglasplatte, so dass die kurze Diagonale senkrecht auf der Richtung der Linien steht. Es ist bequem die eine Seite mit Linien von 0.5 mm, die andere mit Linien von 1 mm Entfernung auszustatten; da bei

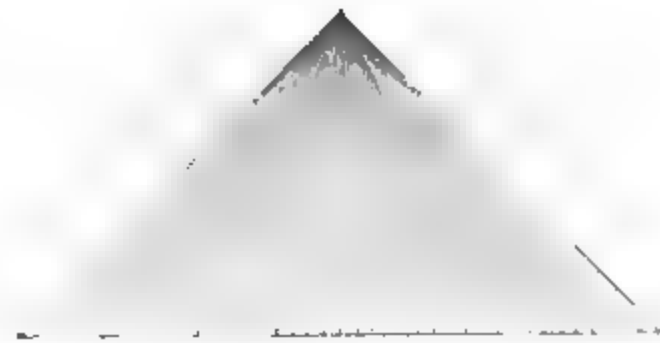


Fig. 16.

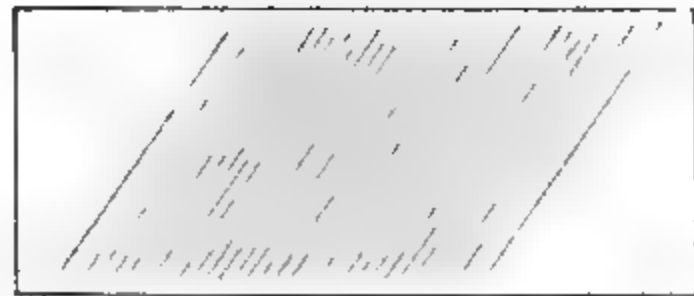


Fig. 17.

Teilungen unter 0.5 mm die Fehler der Übertragung mit dem Stangenzirkel schon recht bemerkbar werden, so ist man damit für alle Zwecke gesichert.

Wenn die vorhandene Teilmaschine keine genügend langen Striche zu machen gestattet, und auch die Schrägstellung des Reisserwerks begrenzt ist, muss man sich eine Serie von derartigen geteilten Platten machen, die alle Abstufungen zwischen 1 und 2 herzustellen gestatten.

Die Platte wird unter ein eisernes, mit Leder unterlegtes Lineal gelegt, welches nach der Einstellung in der gewünschten Lage durch Schrauben angezogen wird und so die Lage der Platte sichert. In der Verlängerung der Kante des Lineals liegt das zu teilende Objekt; zur Übertragung dient der beschriebene Stangenzirkel nach Entfernung der Gabel. Man lässt die etwas schräg gehaltene Spitze in den spitzen Winkel zwischen den geätzten Linien und dem Lineal fallen.

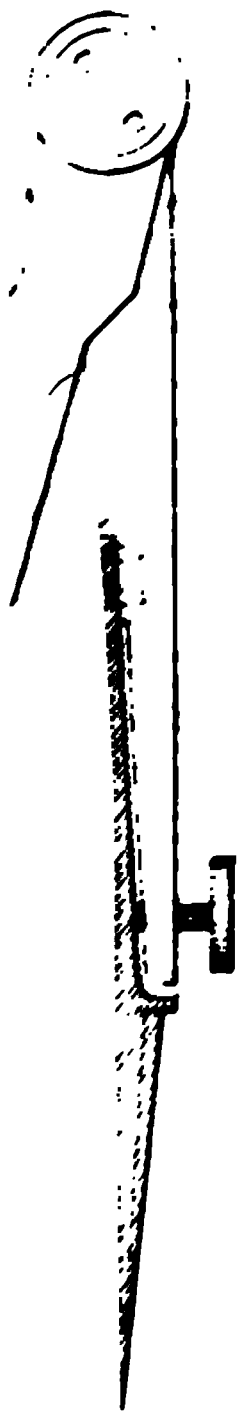


Fig. 18.

Längenmessung. Zur Längenbestimmung dienen Massstäbe welche je nach Bedarf in Centimeter und Millimeter geteilt sind. Im Laboratorium bewähren sich für rohere Messungen am besten solche aus Holz, welche zu sehr billigen Preisen von ganz anerkennenswerter Genauigkeit im Handel vorkommen; man sucht sich aus einem kleinen Vorrat die besten aus.

Für etwas feinere Messungen (auf 0.1 mm) dienen im Laboratorium zweckmässig Millimeterteilungen auf Glas, die man in der Form benutzt, dass man die geteilte Seite an das zu messende Objekt legt. Dabei muss man sich daran gewöhnen, die Zehntel der Teilung mit einiger Sicherheit zu schätzen.

In vielen Fällen, z. B. bei der Messung des Durchmessers von Cylindern, kann man die Berührung der Teilung mit den Ablesepunkten nicht ermöglichen. Dann ist man gezwungen, diese zu übertragen.

Die einfachste Übertragung ist die mechanische mittels des Zirkels. Für kleine Strecken dienen Schenkelzirkel, für grössere Stangenzirkel. Erstere sind gewöhnlich nicht mit Mikrometerbewegung versehen, obwohl eine solche in allen Fällen die Arbeit erleichtert und somit genauer macht. Fig. 18 zeigt, wie der eine Schenkel durch eine Druckschraube, der eine starke Feder entgegenwirkt, fein beweglich gemacht werden kann. An besseren Stangen-

zirkeln pflegt die eine Spitze ohnedies Feinbewegung zu besitzen

Die zu messende Strecke wird in den Zirkel genommen und damit auf den Massstab übertragen. Für solche Zwecke ist eine in Milchglas oder auf die Glasseite eines Spiegels geätzte Teilung besonders bequem, da sie sehr gut abzulesen ist und durch die Zirkelspitze nicht verkratzt wird, wie Holz oder Metall.

Für Cylinder benutzt man Zirkel mit gekrümmten oder einwärts gerichteten Spitzen, Taster oder Greifzirkel genannt. Vielfach geschieht die Übertragung auf optischem Wege, indem man an dem Massstab ein Mikroskop oder ein Fernrohr verschiebbar macht und die Stellung desselben an dem Massstabe abliest, wenn der eine und der andere Punkt am Fadenkreuze erscheint. Hierbei ist aber vorausgesetzt, dass die Verschiebung des optischen Instrumentes so stattgefunden hat, dass dieses genau sich selbst parallel geblieben ist. Da diese Voraussetzung nie streng erfüllt ist, so entsteht dadurch ein Fehler, welcher proportional der Entfernung des Massstabes von dem zu messenden Objekt zunimmt, wie unmittelbar aus der Anschauung der Fig. 19 hervorgeht. Man nennt diesen Fehler Parallaxe.

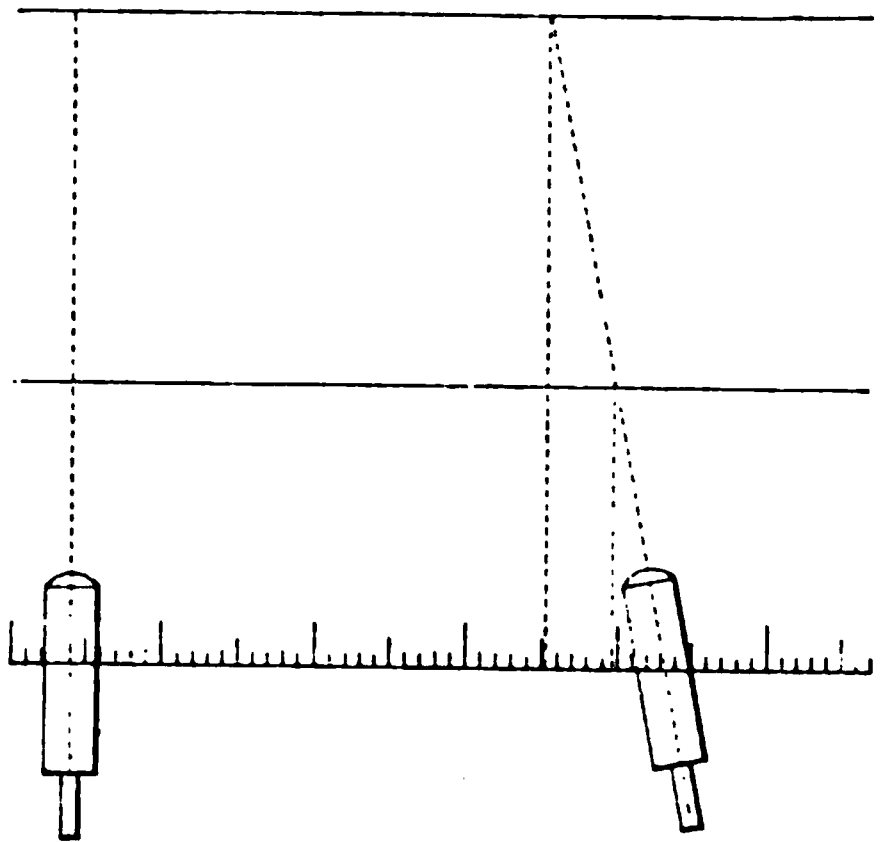


Fig. 19.

Um diesen Fehler zu vermeiden, giebt es mehrere Mittel. Ein sehr häufig anwendbares ist, den Massstab so nahe als möglich neben dem zu messenden Objekt anzubringen und das

Ableseinstrument so anzuordnen, dass man es durch eine Drehung um eine dem Massstab parallele Achse nacheinander auf das Objekt und den Massstab einstellen kann. Es ist, wenn man die Drehachse thunlichst lang nimmt, nicht schwer, sie innerhalb viel engerer Grenzen unveränderlich zu halten, als eine Parallelführung; insbesondere sind Achsen, die sich um kegelförmige Spitzen drehen, schon bei mässiger Sorgfalt in der Herstellung gut zu brauchen. Andererseits handelt es sich stets um sehr geringe Winkeldrehungen, wodurch etwaige Fehler im Parallelismus von Massstab und Drehachse nur in geringem Masse schädlich wirken.

Theoretisch noch vollkommener ist das von Abbe angewendete Prinzip, den Massstab in der Verlängerung des zu messenden Objekts

zu bewegen und ihn mittelst eines fest aufgestellten Mikroskops abzulesen, wenn er einmal den einen Punkt des zu messenden Objekts, sodann den anderen, resp. eine plane Unterlage oder einen Anschlag, an die es sich gelehnt hat, berührt. Die Parallaxe fällt vollkommen weg und der nachbleibende Fehler kann wesentlich nur noch von mangelhafter Führung des Massstabes herrühren. Diese Fehlerquelle bewirkt, dass die Länge mit dem Cosinus des Winkels zwischen der Soll-Lage und der tatsächlichen multipliziert erscheint. Der Fehler erreicht bei der groben Abweichung von einem Grad den Betrag von 0.015% der gemessenen Länge, ist also von geringem Belang.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass das gebräuchlichste Verfahren der Längenmessung mit dem Kathetometer das un-

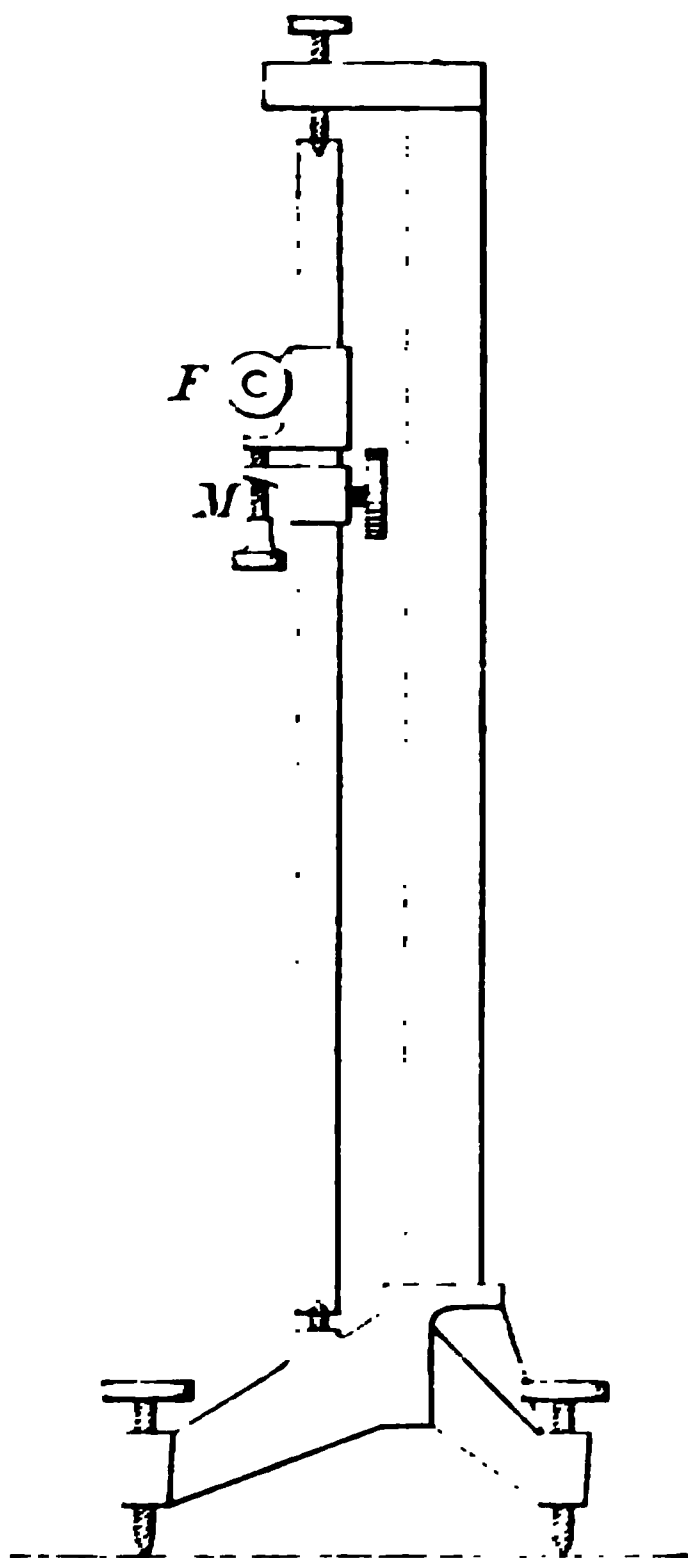


Fig. 20.

zweckmässigste von allen ist; dieses sehr verbreitete Instrument soll nie in der Form benutzt werden, dass die gemessenen Längen an der Skala des Kathetometers abgelesen werden. Denn zu den angegebenen parallaktischen Fehlern infolge unvollkommener Parallelführung kommen noch bei der besonders häufig notwendigen Ablesung von Längen durch Glasplatten oder Wasserschichten hindurch die von der Lichtbrechung herrührenden Ablenkungen, welche unkontrollierbare Fehler hervorrufen, die sich nach ganzen Millimetern beziffern können. Auch diese fallen fort, wenn man den Massstab möglichst nahe am zu messenden Objekt anbringt und durch Drehung anvisiert. Dazu mag man ein vorhandenes Kathetometer benutzen, doch lässt sich das gleiche durch eine einfache Vorrichtung (Fig. 20) erreichen, die aus einer zwischen Spitzen drehbaren Stange mit daran gleitendem Fernrohr F mit Feinbewegung M besteht; die Vertikalstellung der Drehachse er-

folgt durch die Stellschrauben des Dreifusses.

Ist man gezwungen, unter einer Flüssigkeit (etwa in einem

Temperaturbad) abzulesen, wo planparallele Glaswände (oder Glaswände überhaupt) durch die Versuchsumstände ausgeschlossen sind, so kann man sich häufig durch einige Spiegel helfen. Als Beleuchtung der dicht hinter oder neben dem Gegenstand angebrachten Skala dient dann zweckmässig eine Glühlampe, die etwa durch ein Glasrohr isoliert ist.

In manchen Fällen lässt sich das optische Visieren durch mechanische Hilfsmittel erleichtern. So kann man den Durchmesser eines Cylinders messen, wenn man ihn mit horizontal liegender Achse aufstellt und über ihn einen feinen Faden (Kokon oder sehr dünnen weichen Draht) hängt, der an beiden Enden belastet ist. Die Entfernung beider Fäden lässt sich leicht von einem dahinter gehaltenen Massstab ablesen; man beachte, dass es sich um die Entfernung der inneren Ränder der Fäden, nicht um die ihrer Mittellinien handelt.

In gleicher Weise lassen sich häufig Punkte an komplizierteren Gebilden durch ein herabhängendes Lot der Messung in Bezug auf horizontale Entfernungen zugänglich machen.

Genauere Messungen führt man auf der Teilmaschine mittelst eines Ablesemikroskops aus, indem man je nach der Bequemlichkeit entweder das Mikroskop beweglich und den Gegenstand fest macht oder umgekehrt. Die Regel wegen des toten Ganges ist bei der Messung sorgfältig zu beachten.

Geringe Strecken, wie Draht- und Blechstärken, Glasdicken u. s. w. lassen sich auf einige Hundertstel Millimeter genau auch mittelst der im Handel vorkommenden Schraubenmikrometer (Fig. 21) messen, die unmittelbar in Zehntel- oder Zwanzigstel Millimeter geteilt sind und die Hundertstel schätzen lassen. Vor der Anwendung überzeugt man sich, ob der Nullpunkt richtig liegt und berichtigt ihn nötigenfalls durch Bewegung der kurzen Gegenschraube.



Fig. 21.

Die Ablesung. Die vollkommenste Ablesung, falls man die zu messenden Grössen nicht in unmittelbare Berührung bringen kann, wird erreicht, wenn man ein reelles Bild des zu messenden Punktes mit der Skala oder Marke zusammenfallen lässt, also mittelst des Fernrohres oder des zusammengesetzten Mikroskopes. Man hat nur darauf zu achten, dass das Bild thatsächlich in die Ebene des Fadenkreuzes oder des Okularmikrometers fällt. Das Verfahren hierbei ist folgendes.

Man bewegt zunächst die vordere Okularlinse in Bezug auf das Fadenkreuz so lange, bis man dies ohne Anstrengung des Auges

scharf sieht. Dann wird das zu beobachtende Bild durch Verschiebung des ganzen Okularauszuges (resp. des Mikroskopkörpers) scharf eingestellt. Man bewegt alsdann das Auge vor dem Okular hin und her und beobachtet, ob sich das Bild gegen das Fadenkreuz verschiebt. Ist dies der Fall, so ist die zweite Einstellung zu ändern, bis diese Erscheinung verschwunden ist, und wenn dann das Bild weniger scharf geworden sein sollte, so wird es schliesslich durch Bewegung der vorderen Okularlinse allein gut eingestellt.

In der Ebene des reellen Bildes befindet sich ein Fadenkreuz oder eine Teilung. Ersteres gewährt die Möglichkeit genauere Einstellung, letztere die einer Messung kleiner Verschiebungen. Man kann den zweiten Vorteil auch erreichen, wenn man das Fadenkreuz durch eine Schraube mit geteiltem Kopf mikrometrisch verschiebbar macht und erhält so den vollkommensten Apparat. Doch sind solche Schraubenmikrometer ziemlich kostspielig und setzen eine feste Aufstellung des optischen Apparates voraus, damit dieser durch die beim Schrauben notwendigen Berührungen nicht verschoben wird.

Als Fadenkreuz dient zweckmässig eine Spiegelglasplatte, in welche die beiden sich kreuzenden Linien eingätzt, oder mit dem Diamanten eingerissen sind.

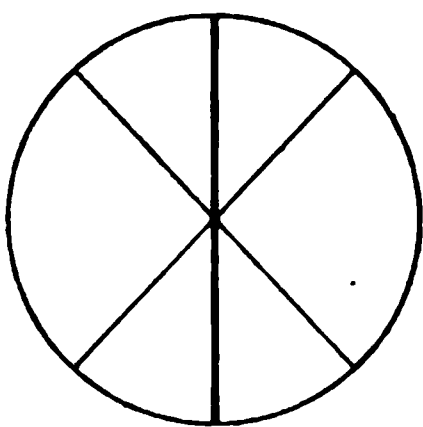


Fig. 22.

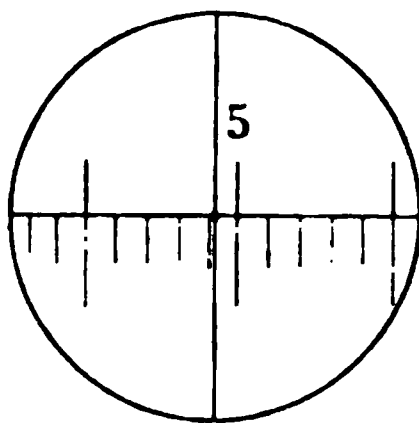


Fig. 23.

so wendet man es liegend an und beobachtet, ob die Spitzen der entstehenden Dreiecke von 45° gleiche Höhe haben, Fig. 22. Soll dagegen eine Teilung abgelesen werden, so wird einer der Fäden den Strichen der

Teilung parallel gestellt und es werden die Zehntel geschätzt, Fig. 23.

Ablesungen mit der Lupe sind nur dann von Parallaxe frei, wenn Skala und Marke in derselben Ebene liegen. Ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei dem Quecksilberfaden eines Thermometers, so muss man besondere Massnahmen anwenden. Das einfachste Mittel ist die Benutzung des Mangels an Aplanatismus bei gewöhnlichen Lupen, insbesondere wenn man das Auge etwas entfernt. Eine Skala mit geraden Strichen hat dann das in Fig. 24 übertrieben gezeichnete Aussehen und man bewegt die Lupe, bis der abzulesende Strich geradlinig erscheint. Wesentlich ist dabei, dass durch

eine kleine und ziemlich weit von der Lupe angebrachte Okularblende die Stellung des Auges zur Lupe hinreichend bestimmt gemacht wird.

Etwas bequemer ist es, mit der Lupe einen Zeiger oder einen Ausschnitt zu verbinden und diesen auf den abzulesenden Punkt einzustellen. Der Zeiger darf natürlich nicht über die Mitte des Gesichtsfeldes gehen, wo er die Ablesung stören würde. Eine Beschränkung des Gesichtsfeldes durch einen Ausschnitt ist gleichfalls praktisch, wenn man ihn so klein macht, dass man die Stellung des abzulesenden Punktes in der Mitte ohne Schwierigkeit nach dem Augenmass finden kann. Soll das Gesichtsfeld nicht beschränkt werden, so dient eine durchsichtige Glasplatte mit einer Kreislinie oder zwei Parallellinien, in Bezug auf welche der abzulesende Punkt eingestellt wird, für den gleichen Zweck. Dass die Linien nicht gleichzeitig mit dem Punkt scharf erscheinen, ist kein Nachteil, sondern eher ein Vorzug.

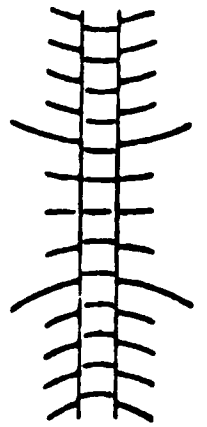


Fig. 24.

Feine Ablesung. Nonius und Mikroskop. Stellt sich die Marke (Zeiger, Okularfaden etc.) auf einer geteilten Skala irgendwie ein, so fällt sie im allgemeinen nicht mit einem Teilstrich zusammen. Man kann das Auge leicht so weit üben, dass man die Zehntel des Abstandes der Teilstriche schätzt, und demgemäss bei der Ablesung eine Stelle mehr erhält, als der unmittelbaren Teilung entspricht.

Liegt das Bedürfnis einer schärferen Ablesung vor, so kann man zunächst den Nonius anwenden. Will man mit einem solchen den n -ten Teil des Abstandes messen, so teilt man die Strecke von $n \pm 1$ Teilstrichen in n Teile und benutzt die so erhaltene kleine Teilung an Stelle des Index, indem man im Falle $n - 1$ den Nullpunkt an den Anfang, im Falle $n + 1$ an den Endpunkt der Noniusteilung setzt.

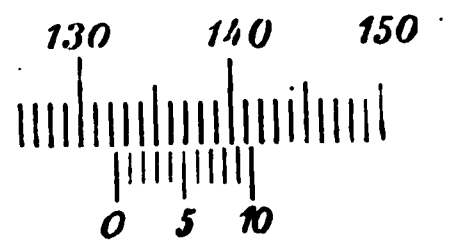


Fig. 25.

Man sucht nun längs der Noniusteilung den Strich auf, welcher mit einem Strich der Hauptteilung in einer Geraden liegt; es sei dies der m -te Strich auf der Noniusteilung. Dann liegt der

Nullstrich des Nonius um $\frac{m}{n}$ Einheiten hinter dem nächstvorherge-

gangenen Strich. Auf der vorstehenden Zeichnung Fig. 25 ist $n = 10$; der Nonius ist nach $n - 1$ geteilt. Der Strich 3 des Nonius fällt mit seinem Gegenüber zusammen, der Nullstrich liegt zwischen 132 und 133 der Skala, folglich ist die Ablesung 132.3.

Fig. 26 zeigt in vergrössertem Massstabe eine andere Noniusteilung, welche häufig benutzt wird, um in $1/2$ Grad geteilte Kreise auf eine Minute ablesen zu lassen. Es sind dabei 29 Teilstriche in 30 Teile geteilt, so dass die halben Grade in 30, die ganzen also in 60 Teile oder in einzelne Minuten geteilt sind. Die doppelte Bezifferung bezieht sich darauf, ob der Nullpunkt hinter einem

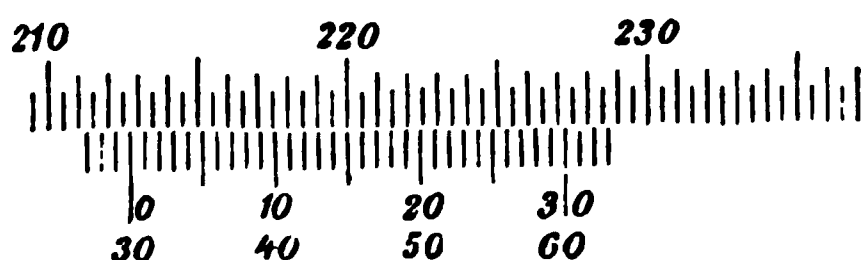


Fig. 26.

ganzen, oder einem halben Gradstrich steht. Im ersten Falle benutzt man die obere Reihe, im zweiten Falle muss man zur Zahl des letzten ganzen Gradstriches $1/2^0$ oder $30'$ plus

der Noniusablesung fügen, welche Addition in der unteren Bezifferung ausgeführt ist. In der Figur steht der Nonius also auf $212^0 45'$. Die überschüssigen Striche vor dem Nullstrich und hinter dem Endstrich 30 des Nonius dienen dazu, die Beobachtung von Koinzidenzen in der Nähe dieser Punkte zu erleichtern.

Nonien werden meist für $n = 10, 20, 30$ oder 50 ausgeführt, über $n = 50$ hinauszugehen, ist im allgemeinen nicht praktisch; man stellt dann lieber eine engere Teilung und dementsprechend einen kürzeren Nonius her.

Neben dem Nonius giebt es noch einige andere Mittel der feineren Teilung gegebener Abstände. Das ausgiebigste von allen ist das Mikroskop-Mikrometer, welches aus einem Mikroskop besteht, welches mittelst einer Schraube und eines Schlittens um messbare Stücke bewegt werden kann. Hat wie gewöhnlich die Schraube 20 Gänge auf 1 cm und ist der Kopf der Schraube in 50 Teile geteilt, so entspricht jedem dieser Teile eine Bewegung um 0.001 cm, und es lassen sich noch 0.0001 cm bequem schätzen. Voraussetzung ist dabei allerdings, dass die Schraube so weit richtig ist.

Für die Behandlung dieses Mikrometers gelten dieselben Regeln, wie für die der Teilmaschine. Messungen letzter Genauigkeit setzen ein sehr eingehendes Studium der Schraube voraus; über das Verfahren bei solchem sind die Lehrbücher der praktischen Astronomie (z. B. F. Brünnow, Lehrb. der sphär. Astron.) nachzusehen.

In den meisten Fällen am bequemsten ist die Ablesung mit einem Mikroskop (resp. Fernrohr) zu machen, welches im Okular eine Teilung trägt, von der eine bestimmte Anzahl Striche auf die Einheit der betrachteten Teilung fallen. Ist diese Anzahl beispiels-

weise 10, so kann man, indem man noch Zehntel schätzt, auf $\frac{1}{10}$ des Abstandes der Hauptteilung ablesen. Für derartige Anwendungen ist namentlich ein Mikroskop von langem Fokus nützlich, welches auf 1 mm des Objektes genau 10, 20 oder 50 Striche im Okular besitzt. Richtet man das Mikroskop so ein, dass der Tubus verlängert resp. verkürzt werden kann, so kann man für beliebige Teilungen (z. B. an Thermometern) ein solches einfaches Verhältnis herstellen. Bei Neuanschaffung Sorge man dafür, dass eine Vorrichtung zum Anbringen verschiedener Objektive vorhanden ist, ferner eine Veränderung des Abstandes zwischen Okular und Objektiv und zwischen Okular und Mikrometer möglich ist.

Flächenmessungen. Bestimmungen von Flächengrößen werden nur selten erforderlich sein. Wo eine Berechnung nach der geometrischen Gestalt nicht ausführbar ist, bedient man sich in der Technik der Planimeter, die aus einem mehrfach gegliederten Hebelsystem bestehen, welches einerseits um eine feste Achse drehbar ist, andererseits eine Zählrolle und einen Fahrstift trägt. Beim Umfahren der zu messenden Fläche mit dem Stift bewegt sich die Rolle um einen Betrag vorwärts, welcher dem Flächeninhalt proportional ist, und an der Teilung der Rolle abgelesen wird.

Ein einfaches, wenn auch nicht eben genaues ($\pm 5\%$) Mittel ist, die fragliche Figur auf starkes, gleichförmiges Papier zu zeichnen, auszuschneiden und zu wägen. Durch Wägen eines rechteckigen Stückes von dem gleichen Papier, dessen Seiten man gemessen hat, findet man den Faktor, durch welchen man das Gewicht in Quadratcentimeter übersetzen kann.

Genauere Ergebnisse erhält man, wenn man die Figur in parallele Streifen von gleicher Breite zerlegt denkt und die Länge der Seiten dieser Streifen misst, oder einfach abzählt, wenn die Figur auf Koordinatenpapier gezeichnet ist, was meist der Fall sein wird. Nennt man a_0 die erste Seitenlänge und a_n die letzte, so ist der Inhalt, wenn man alle Seiten als Trapeze ansieht, und die Streifenbreite b nennt, gleich $b \left(\frac{a_0}{2} + a_1 + a_2 + \dots + a_{n-1} + \frac{a_n}{2} \right)$. Die Formel ist um so genauer, je kleiner b genommen wird.

Volummessungen werden praktisch so gut wie niemals durch Messungen linearer Größen geometrisch ausgeführt, sondern in der Mehrzahl der Fälle auf Wägungen reduziert, indem man das Volum von 1 g Wasser bei 4° gleich 1 ccm setzt. Es ist daher über diese das achte Kapitel nachzulesen.

Winkelmessungen. Ein Winkel wird durch das Verhältnis der Länge des Kreisbogens zur Länge des Halbmessers des Kreises gemessen. Da bei den meisten Apparaten die Länge des Halbmessers unveränderlich ist, so läuft die Winkelmessung auf eine Bestimmung der Länge des Kreisbogens heraus. Es gilt hierfür alles, was oben über die Messung gerader Längen gesagt wurde. Solche Ablesungen werden meist mit Hilfe von Nonien, selten mit Mikrometerschraube gemacht, doch ist auch hier die Anwendung eines Mikroskops mit Okularmikrometer, von dem eine bestimmte Zahl Teilstriche auf ein Intervall der Hauptteilung fallen, bequem.

Fehlerhaft kann die Messung werden, wenn die Drehungsachse nicht genau centrisch zur Kreisteilung liegt. Man eliminiert den Fehler, indem man jede Ablesung an zwei diametral gegenüberliegenden Marken vornimmt und das Mittel aus beiden Ablesungen nimmt.

Winkelmessungen mit Hilfe von Spiegel und Skala — ein Verfahren von grosser Feinheit und Anwendbarkeit — sollen im Kapitel über Galvanometer näher besprochen werden.

Drittes Kapitel

Wägung.

Die Wage. Die Wage gehört zu den genauesten und gleichzeitig förderlichsten Hilfsmitteln der Messung. Es ist leicht, Gewichte von 100 bis 1000 g auf 0.001 g, d. h. auf 0.00001 bis 0.000001 ihres Betrages mit Sicherheit zu bestimmen, während z. B. die Bestimmung einer Länge bis 100 cm auf denselben Bruchteil, d. h. auf 0.001 bis 0.0001 cm bereits ganz erhebliche Hilfsmittel voraussetzt, insbesondere wenn es sich nicht um den Vergleich zweier sehr nahe gleicher Längen, sondern um die Messung einer beliebigen Strecke handelt.

Daher ist es zweckmässig, Messungen, welche eine höhere Genauigkeit erfordern, womöglich auf eine Wägung zurückzuführen. Es gelingt dies vermittelt einer Anzahl wichtiger allgemeiner Gesetze, nach welchen zwischen den durch die Wage gemessenen Schwerkraften und anderen Grössen Proportionalität besteht.

Die Wage ist ein zweiarmiger Hebel und dient unmittelbar

zur Messung von Kräften, die an einem der beiden Hebelarme wirken, mittelst paralleler Kräfte an dem anderen Arme. Diese Kräfte gehen zunächst von der Schwere aus, und man erlangt bemessene Werte derselben durch die Anwendung der Gewichtsstücke. Die wesentlichste Anwendung der Wage beruht nun darauf, dass diesen Kräften, oder den Gewichten der materiellen Objekte zunächst deren Massen, sodann bei gleichen Stoffen ihre Volumina und ihr chemischer Energieinhalt in aller Strenge proportional ist. Demnach ist die Wage das Hilfsmittel für die Bestimmung aller dieser Grössen.

Neben diesem Gebiet der Anwendungen der Wage giebt es noch ein anderes, in welchem neben der Schwere andere Kräfte wie elektrostatische, elektrodynamische, magnetische u. s. w. zur Messung gelangen. Doch ist dieses Gebiet viel beschränkter, als das vorgenannte.

Für genauere Messungen kommen fast nur die Wagen in Betracht, wie sie zu Zwecken der chemischen Analyse für 100 bis 200 g Belastung hergestellt werden. Die früher infolge eines missverständlichen Vorurteils vorwiegend gebauten Wagen mit langem Balken sind gegenwärtig allgemein durch kurzarmige ersetzt; durch Anwendung eines kurzen Balkens und genügend langen Zeigers erlangt man in der That erhebliche Vorteile gegenüber den langarmigen, die wesentlich in der kleineren Schwingungsdauer und dem leichteren Gewicht des Balkens bei gleicher Empfindlichkeit bestehen.

Der Wagebalken wird behufs Gewichtsverminderung meist aus Aluminium oder einer Aluminiumlegierung hergestellt. Er ist mit drei Schneiden versehen, welche die Drehachsen des Hebels und der Angriffspunkte der Kräfte sind, und parallel und in einer Ebene angeordnet sein müssen.

Als Material für die Schneiden ist früher ausschliesslich Stahl angewendet worden. Gegenwärtig werden Schneiden von Achat oder Feuerstein hergestellt. Sie haben den grossen Vorzug, dass sie weder von Chlor, noch von Säuredämpfen angegriffen werden. Bei Neuanschaffungen ist daher hierauf zu achten.

Eine brauchbare Wage muss vor allen Dingen ihre Mittellage nicht ändern, wenn sie mehrmals nacheinander arretiert und freigelassen wird, und wenn man die Schalen mit Gewichten belastet, und diese wieder entfernt. Unmittelbar nach dem Auspacken und Aufstellen wird man diese Bedingungen meist nicht erfüllt finden; man lasse vor der Prüfung die Wage einige Tage an ihrem Orte

stehen, damit etwaige Temperaturunterschiede und elastische Spannungen sich ausgleichen können.

Zunächst wird das Gehäuse mittelst der 3 Stellschrauben nach Ausweis des beigegebenen Senkels oder wenn ein solches fehlt, einer auf die Grundplatte gelegten Dosenlibelle) horizontal gerichtet. Die Mittellage des Zeigers bei unbelasteter Wage wird grob vermittelst eines Fähnchens reguliert, welches sich oben am Zeiger zu befinden pflegt. Feiner kann man die Null-Steilung dadurch erreichen, dass man das Gehäuse entsprechend neigt: man korrigiert die eine Hälfte der Abweichung von der Null-Lage durch Drehen der rechten Stellschraube, die andere Hälfte durch Drehen der linken in entgegengesetzter Richtung. Kleine Änderungen der Null-Lage im Laufe der Zeit kann man durch Abstäuben der schwereren Seite der Wage verringern. Es ist nicht nötig den Ausschlag der unbelasteten Wage auf Null zu bringen: es genügt, wenn er kleiner als ± 2 Teilstriche ist.

Die Beobachtung der Einstellung der Wage wird derart ausgeführt, dass man die Arretierung: langsam auslöst, die Wage schwingen lässt und drei halbe Schwingungen, die ca. 10 Teilstriche auf beiden Seiten der Mittellage nicht überschreiten sollen, beobachtet.

Das Mittel von 1 und 3 wird mit 2 zu einem Mittelwert verbunden, woraus sich die Mittellage des Zeigers ergibt. Die Ablesung des Zeigers wird sehr durch Anbringung einer grossen Linse in passender Entfernung und Höhe vor der Skala erleichtert, so dass man bei gewöhnlicher Stellung des Kopfes vor der Wage das vergrösserte virtuelle Bild des Zeigers und der Skala vor sich hat (Landolt). Mikroskopische Ablesung des Zeigers ist gleichfalls gelegentlich angewendet worden, wobei die Ausschläge und die Schwingungsdauer der Wage ganz erheblich verkleinert werden können, doch sind solche Wagen noch wenig verbreitet.

Sehr wesentlich für bequemes Arbeiten ist die richtige Höhe der Aufstellung der Wage bezogen auf den Beobachter: die Wage muss so hoch montiert sein, dass der Wagebalken sich etwa in Augenhöhe befindet.

Eine wichtige Eigenschaft der Wage (die Freiheit von schädlichen Reibungen) tritt bei der Beobachtung einer Reihe von freien

Die Arretierung befindet sich bei einigen Wagen (z. B. der Berge'schen) sehr vorwiegend an der linken Seite des Wagekastens wodurch alle Manipulationen wesentlich erleichtert werden.

Schwingungen zu Tage; die Ausschläge müssen nur langsam abnehmen. Alle diese Beobachtungen sind natürlich bei geschlossenem Wagekasten auszuführen.

Die Gleicharmigkeit der Wage ist keine wesentliche Bedingung, da es in den meisten Fällen nur auf relative Gewichte ankommt. Alle Wägungen, bei denen es auf absolutes Gewicht ankommt, werden durch Substitution oder durch Doppelwägung ausgeführt.

Die Wägung. Jede Wägung besteht aus zwei Beobachtungen. In den meisten Fällen hat man ein Gefäss zu wägen, aus welchem etwas entfernt, oder in welches etwas gebracht wird, und die Grösse, auf die es ankommt, ist der Unterschied beider Wägungen. Kann man diese beiden Wägungen unmittelbar hinter einander ausführen, so braucht man sich nicht um die Nulllage der unbelasteten Wage zu kümmern. Ist dies nicht der Fall, so ist diese vor oder nach jeder einzelnen Wägung zu ermitteln und die Messung setzt sich aus vier Einzelbestimmungen zusammen.

Um mit dem geringsten Aufwande von Rechnung zu wägen, bestimmt man nicht Mittellagen des Zeigers, sondern Ausschläge. Man rechnet die rechts vom Mittelstrich der Skala liegenden Teile positiv, und die links liegenden negativ, damit die Zahlen von links nach rechts wie gebräuchlich (und gleichzeitig in dem Sinne der zunehmenden Gewichte der Objekte) zunehmen.

Die Zehntel werden geschätzt, das Dezimalkomma braucht nicht hingeschrieben zu werden. Die Ablesung entspricht also den in der Fig. 27 angedeuteten Werten der Skala. Der Ausschlag ergibt sich aus drei Beobachtungen, wenn man das Mittel der



Fig. 27.

ersten und dritten zu der zweiten unter Rücksicht auf das Zeichen addiert. Haben wir also die Umkehrpunkte 52, — 43, 51 beobachtet,

so ist der Ausschlag $\frac{52 + 51}{2} = 51.5$ minus 43 gleich 8.5.

Bei jeder gewöhnlichen Wägung bringt man den Gegenstand auf die linke Schale und auf die rechte die Gewichtsstücke in der Reihe, wie sie aufeinander folgen; von den Bruchteilen des Gramms die Deci- und Centigramme. Die Fabrikanten pflegen die Gewichtssätze noch mit Milligrammgewichten auszustatten. Diese sind ganz überflüssig und können im Interesse einer Preisermässigung ohne weiteres fortbleiben. Bei jedem Auf- und Ablegen von Gewichten muss die Wage arretiert werden.

Die Wägung unbekannter schwererer Objekte kann wesentlich abgekürzt werden durch Bestimmung des angenäherten Gewichtes

in ganzen Grammen mit Hilfe einer Briefwage. Sehr geeignet dazu sind Briefwagen mit zwei Empfindlichkeiten und zwei Messbereichen bis 50 g und 250 g. Preis ca. 1 M. 50 Pf. Bei einzelnen analytischen Wagen sind derartige Vorrichtungen gleich mit demselben Wagen-Gehäuse angebracht und können durch eine besondere Arretierung in Thätigkeit gesetzt oder ausgeschaltet werden.

Hat man die Ausgleichung mit Gewichtsstücken soweit gebracht, dass ein weiteres Centigramm Übergewicht giebt, so schliesst man den Wagekasten und sucht mit dem Centigrammreiter zwei nebeneinander liegende Zehntel der Wagebalkenteilung auf, an welchen der Reiter den Zeiger einmal nach rechts, einmal nach links ausschlagen lässt. Jedesmal werden die Schwingungen beobachtet, und aus ihnen die Ausschläge berechnet. Je nachdem man nötig hat, die Nulllage der unbelasteten Wage zu berücksichtigen oder nicht, wird man zwischen den beobachteten Ausschlägen und den der unbelasteten Wage, oder zwischen diesen und dem Nullpunkte die Zehntel Milligramme interpolieren, während die ganzen Milligramme an der Zehnerteilung des Wagebalkens abgelesen werden, auf welcher der Reiter sitzt.

Ist a der Ausschlag bei der kleineren, b derselbe bei der um 1 mg grösseren Belastung, und c der Ausschlag der unbelasteten Wage, so sind der ersteren Belastung $\frac{a-c}{a-b}$ mg hinzuzufügen, um das wahre Gewicht zu haben.

Es sei beispielsweise beobachtet:

	Umkehrpunkte	daher Ausschlag
Wage unbelastet	— 12, + 8, — 11	$c = - 3.5$
Belastet mit 23.522 g	+ 13, — 3, + 11	$a = + 9.0$
„ „ 23.523 „	— 42, + 30, — 39	$b = - 10.5$

Die Milligrammbruchteile betragen somit $\frac{9.0 + 3.5}{9.0 + 10.5} = 0.64$ und das Gewicht ist 23.52264¹⁾.

1) Gewöhnlich wird vorgeschrieben, dass man bei der Wägung die Mittellagen des Zeigers berechnen solle. Diese stehen zu den Ausschlägen in der einfachen Beziehung, dass sie die Hälfte derselben sind. Die Rechnung ergibt dann den Quotienten

$$\frac{\frac{a-c}{2}}{\frac{a-b}{2}}, \text{ welcher gleich } \frac{a-c}{a-b} \text{ ist; man macht also drei überflüssige Divisionen mit 2, die}$$

bei dem im Text gegebenen Verfahren erspart werden.

Da $a - b$ meist in der Nähe eines Multiplums von 10 liegt, so kann man mit Vorteil die auf Seite 21 angegebene Methode der abgekürzten Division anwenden. In unserem Fall wäre

$$\frac{9.0 + 3.5}{9.0 + 10.5} = \frac{12.5 (+ 2.5\%)}{19.5 (+ 2.5\%)} = \frac{12.8}{20.0} = 0.64.$$

Genaue Wägungen in dieser Weise sollen nur dort gemacht werden, wohin sie gehören, d. h. wenn man sicher sein kann, dass das zu wägende Objekt auf Bruchteile eines Milligramms genau definiert ist. Dies ist seltener der Fall, als man im allgemeinen annimmt. Insbesondere verändern grössere Glasgefässe, Gegenstände aus Kautschuk, Platintiegel und -schalen ihr Gewicht häufig um ganze Milligramme infolge der Wasseranziehung je nach dem Zustand der Atmosphäre. Man bewahrt daher solche Gegenstände meist im Exsiccator auf, und muss sich bei der Wägung beeilen, da das Trockenhalten der Luft im Gehäuse der Wage durch aufgestelltes Chlorcalcium u. dergl. ziemlich illusorisch ist.

Soll die Wägung nur auf einige Zehntelmilligramme genau sein, so kann man das Verfahren noch erheblich abkürzen. Die Empfindlichkeit einer Wage oder der durch ein Milligramm Uebergewicht hervorgebrachte Doppelausschlag ist ziemlich konstant in der Zeit und ändert sich bei guten Wagen auch nicht viel mit der Belastung.

Man bestimmt ein für allemal diesen Wert für verschiedene Belastungen, (wobei man durch Auf- und Abschieben des die Empfindlichkeit regulierenden Laufgewichtes die Empfindlichkeitskonstante zweckmässig möglichst nahe an ein Multiplum von 10 bringt) und entwirft eine Tabelle oder Kurve, welche die Abhängigkeit der Empfindlichkeit von der Belastung zum Ausdruck bringt.

Man braucht dann nur einen einzigen Ausschlag zu bestimmen, wenn die Nullage gegeben ist.

Denn der oben benutzte Wert $b - a$ ist die „Empfindlichkeit“; ist der Ausschlag $c - a$ gegen die Nullage bekannt, so genügt eine Division mit der Empfindlichkeitskonstanten, um die Zehntelmilligramme auf eine oder zwei Einheiten richtig zu ergeben. Um die möglichen Fehler zu verkleinern, achtet man darauf, dass der hinzuzufügende oder abzuziehende Bruchteil des Milligramms nicht grösser als 0.5 ist.

Um an Stelle der Division eine Multiplikation zu haben, stellt man in der Tabelle resp. Kurve zweckmässig die Abhängigkeit der

„Unempfindlichkeit“ von der Belastung zusammen. Die „Unempfindlichkeit“ ist das Reciproke der Empfindlichkeit also $\frac{1}{a-b}$; sie giebt die Anzahl Dezimilligramme pro Skalenteil der Doppelschwingung an.

Solche Wägungen, die sich bei einiger Übung sehr schnell ausführen lassen, werden indessen nur bei Geübten gute Resultate geben. Der Anfänger thut stets wohl, das umständlichere Verfahren beizubehalten, bis er in der Behandlung der Wage vollkommen sicher geworden ist.

Auftrieb der Luft. Die Wage giebt, wie erwähnt, die Kräfte, welche auf die Aufhängepunkte der Schneiden wirken. Ausser dem Gewicht der Schalen und ihrer Belastungen wirken noch andere Kräfte auf die Wage, von denen die wesentlichsten in dem Auftrieb durch die Luft liegen.

Ist d das Gewicht von einem ccm Luft und v das Volum des gewogenen Gegenstandes, so erscheint sein Gewicht um vd vermindert, und sein wahres Gewicht beträgt $G - vd$, wenn G das scheinbare Gewicht ist.

Das Gewicht von einem ccm Luft von 0° und 76 cm Barometerstand beträgt 0.001293. Bei Zimmertemperatur und unter Berücksichtigung der mittleren Feuchtigkeit, durch welche das Gewicht vermindert wird, kann man $d = 0.00120$ setzen. Das Volum des Körpers erfährt man als Produkt seines Gewichtes mit seinem spezifischen Volum q ; statt des letzteren kann man das reziproke spezifische Gewicht $\frac{1}{s}$ nehmen. Danach ist $v = \frac{G}{s}$ und das wahre

Gewicht des Körpers ist $G \div \frac{0.0012}{s} G = G \left(1 + \frac{0.0012}{s}\right)$.

Wegen des geringen Betrages dieser Korrektur kann man unbedenklich das G in dem Ausdruck $v = \frac{G}{s}$ gleich dem scheinbaren Gewicht G setzen, obwohl es streng genommen das wahre Gewicht sein müsste. Um sich davon zu überzeugen, kann man, nachdem man das wahre Gewicht berechnet hat, dasselbe in $v = \frac{G}{s}$ einsetzen, und wird finden, dass keine Änderung der geltenden Ziffern dadurch bewirkt wird. Denn beträgt die Korrektur 0.001, so bedingt diese Korrektur der Korrektur eine Änderung um $(0.001)^2 = 0.000001$ im Endresultat.

Die gleiche Berücksichtigung des Auftriebes ist für die Gewichte zu beanspruchen, wenn es sich um absolute Wägungen

handelt. Sind, was sehr oft der Fall sein wird, nur relative Gewichte zu bestimmen, so hat man keine Rücksicht darauf zu nehmen, da die Wirkung der Vernachlässigung darin besteht, sämtliche Gewichte (aus gleichem Material) um eine ihrem Betrage proportionale Menge zu ändern, d. h. die Einheit des Gewichtssatzes zu ändern. Für Messinggewichte ($s = 8.5$) beträgt der Auftrieb 0.00014 vom Gewicht, also 0.14 mg für jedes Gramm. Diese Grösse ist von dem oben berechneten wahren Gewicht in Abzug zu bringen, wenn der Gewichtssatz, wie das stets vorausgesetzt werden muss, für den leeren Raum richtig ist.

Somit ist das wahre Gewicht G_0 eines mit Messinggewichten gewogenen Körpers, wenn er das scheinbare Gewicht G ergeben hat

$$G_0 = G \left(1 + \frac{0.0012}{s} - 0.00014 \right) = G (1 + k)$$

Für eine Reihe verschiedener Werte von s hat Kohlrausch folgende Tabelle berechnet¹⁾, wo k die zu jedem Gramm scheinbaren Gewichtes hinzuzufügende Korrektur in Milligrammen ist.

Korrektur für den Gewichtsverlust in der Luft.

s	k	s	k	s	k
0.7	+ 1.57	2.0	+ 0.458	8	+ 0.007
0.8	1.36	2.5	0.337	9	— 0.009
0.9	1.19	3.0	0.257	10	— 0.023
1.0	1.06	3.5	0.200	11	— 0.034
1.1	0.95	4.0	0.157	12	— 0.050
1.2	0.86	4.5	0.142	13	— 0.057
1.3	0.78	5.0	0.097	14	— 0.063
1.4	0.71	5.5	0.075	15	— 0.068
1.5	0.66	6.0	0.057	16	— 0.072
1.6	0.61	6.5	0.042	17	— 0.076
1.7	0.56	7.0	0.029	18	— 0.080
1.8	0.52	7.5	0.017	19	— 0.083
1.9	0.49	8.0	0.007	20	— 0.086
2.0	0.46				

Rationeller ist es, von vornherein mit spezifischen Volumen statt spezifischen Gewichten zu rechnen, wie denn überhaupt das spezifische Gewicht der weniger wissenschaftliche Begriff von beiden

¹⁾ Leitfaden S. 408.

ist, da nicht die Masse oder das Gewicht, sondern das Volum an den Objekten veränderlich ist. Ist $q = \frac{1}{s}$ das spezifische Volum, so lautet die Gleichung für Messinggewichte

$$G_0 = G (1 + 0.0012 q - 0.00014).$$

Während die Abhängigkeit der Korrektur k vom spezifischen Gewicht s eine Funktion zweiten Grades ist, ist die Beziehung

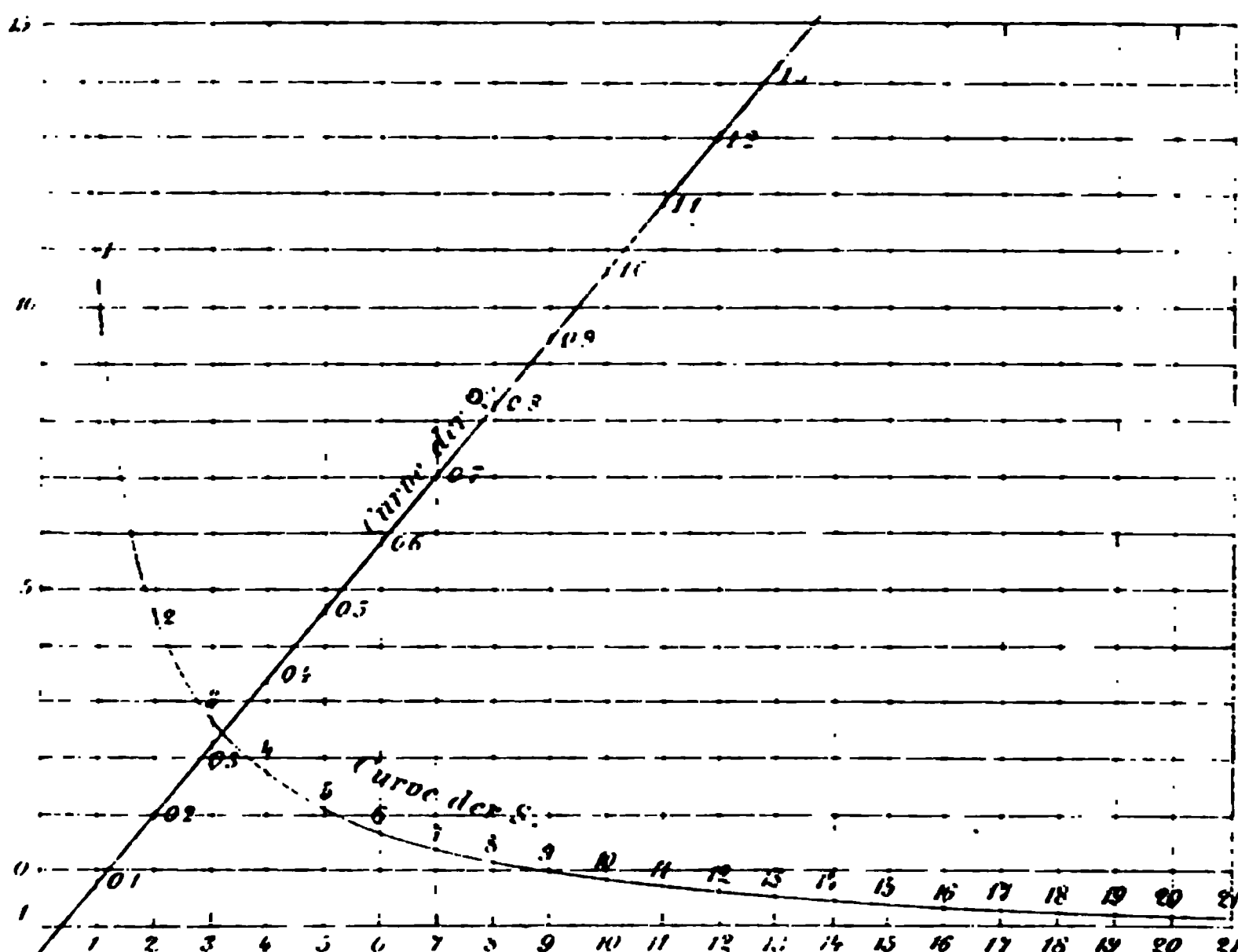


Fig. 28.

zwischen k und q linear, was für die Interpolation ein grosser Vorteil ist. Die der vorigen entsprechende Tabelle lautet:

Korrektur für den Gewichtsverlust in der Luft.

q	k	q	k	q	k
1.5	+ 1.66	0.9	+ 0.94	0.3	+ 0.22
1.4	1.54	0.8	0.82	0.2	+ 0.10
1.3	1.42	0.7	0.70	0.1	— 0.020
1.2	1.30	0.6	0.58	0.09	— 0.032
1.1	1.18	0.5	0.46	0.08	— 0.044
1.0	1.06	0.4	0.34	0.07	— 0.056
				0.06	— 0.068
				0.05	— 0.080

Die entsprechenden Kurven zeigen natürlich den gleichen Unterschied; die für s und k ist stark gekrümmt, während die für φ und k geradlinig verläuft (Fig. 28).

Genauere Korrekturen als die hier angegebenen werden nur sehr selten erforderlich sein; hat doch Stas bei seinen Atomgewichtsbestimmungen sich mit dieser Rechnungsweise begnügt.

Die Gewichte. Jeder Gewichtssatz enthält Fehler, die bei sorgfältiger Herstellung zwar gering sind, über deren Grösse man sich aber bei einigermassen genauer Arbeit unterrichten und die man in Rechnung ziehen muss.

Das Korrektionsverfahren ist von F. Kohlrausch in seinem Leitfaden der praktischen Physik so sachgemäss beschrieben worden, dass diese Angaben mit seiner Erlaubnis hier wörtlich wiedergegeben werden.

Korrektionstabelle eines Gewichtssatzes.

„Allgemein kommt die Aufgabe, die Fehler eines Gewichtssatzes zu bestimmen, darauf hinaus, dass man durch Ausführung so vieler Wägungen, als Gewichte zu prüfen sind, eben so viele Gleichungen bildet, aus denen das Verhältnis der Wagearme und dasjenige der Gewichte zu einander abgeleitet wird.

Bei der gebräuchlichen Anordnung eines Gewichtssatzes kann man nach folgendem Schema verfahren. Wir bezeichnen die grösseren Stücke mit

$$50' \quad 20' \quad 10' \quad 10'' \quad 5' \quad 2' \quad 1' \quad 1'' \quad 1'''.$$

Man führe eine Doppelwägung mit $50'$ einerseits und der Summe der übrigen Gewichte andererseits aus. Man habe gefunden, dass die Wage einsteht (der Zeiger in der Stellung ist, welche er bei unbelasteter Wage einnimmt), wenn

Links	Rechts
$50'$	$20' + 10' + \dots + r \text{ mg}$
$20' + 10' + \dots + l \text{ mg}$	$50'$

so ist das Verhältnis der Wagearme

$$\frac{R}{L} = 1 + \frac{l-r}{100000}$$

und

$$50' = 20' + 10' + \dots + \frac{1}{2} (r + l).$$

Beispiel. Es sei $r = -0,63$, $l = +2,73$ mg, so ist

$$50' = 20' + 10' + \dots + 1,05 \text{ mg und } R/L = 1,0000336.$$

Ebenso vergleicht man $20'$ mit $10' + 10''$ und $10'$ mit $10''$ sowie mit $5' + 2' + \dots$. Man wird dabei das Balkenverhältnis im allgemeinen von der Belastung etwas abhängig finden. Doch wird dasselbe so weit konstant sein, dass für die kleineren Stücke nun eine einzelne Wägung genügt. Es bedeutet dann ein Stück p , rechts aufgelegt, auf die Balkenlänge der linken Seite reduziert, $p \frac{R}{L}$.

Ferner sei bei der Vergleichung des 5 g-Stückes mit der Summe der kleinen Gewichte gefunden, dass die Wage einsteht, wenn

$$\text{links } 5' + 0,31 \text{ mg} \quad \text{rechts } 2' + 1' + 1'' + 1''',$$

so würden an einer gleicharmigen Wage sich das Gleichgewicht halten

$$5' + 0,31 \text{ mg und } (2 + 1' + \dots) \cdot 1,0000336 \text{ oder } 2' + 1' + \dots + 0,17 \text{ mg.}$$

$$\text{Folglich ist } 5' = 2' + 1' + 1'' + 1''' - 0,14 \text{ mg.}$$

Diese Wägungen mögen ergeben haben

$$\begin{array}{rcl} 50' & = & 20' + 10' + \dots + A \\ 20' & = & 10' + 10'' + B \\ 10'' & = & 10' + C \\ 5' + 2' + 1' + 1'' + 1''' & = & 10' + D, \end{array}$$

wo natürlich A, B, C, D positiv oder negativ sein können. Aus den Gleichungen muss der Wert der fünf Stücke, die Summe der einzelnen Gramme vorläufig als ein Stück betrachtet, in irgend einer Einheit ausgedrückt werden. Man wird, wenn man nicht etwa zugleich eine Vergleichung mit einem Normalgewicht vornimmt, diese Einheit so wählen, dass die Korrekturen der einzelnen Stücke möglichst klein werden, und das ist der Fall, wenn man die ganze Summe als richtig annimmt, d. h. wenn man setzt

$$50' + 20' + 10' + \dots = 100 \text{ g.}$$

Setzt man nun zur Abkürzung¹⁾

$$S = \frac{1}{10} (A + 2B + 4C + 2D),$$

¹⁾ Die Grösse S ergibt sich, wenn man in der Gleichung

$$100 = 50' + 20' + 10' + 10'' + 5' + 2' + 1' + 1'' + 1'''$$

sämtliche Stücke auf das Stück $10'$ bezieht und die so entstehende Summe der Korrekturen durch 10 dividiert. W. O

so ist, wie man leicht nachweisen kann

$$\begin{aligned} 10' &= 10 \text{ g} - S \\ 10'' &= 10 \text{ „} - S + C \\ 5' + \dots &= 10 \text{ „} - S + D \\ 20' &= 20 \text{ „} - 2S + B + C \\ 50' &= 50 \text{ „} - 5S + A + B + 2C + D = 50 \text{ g} + \frac{1}{2} A. \end{aligned}$$

Die Probe für die Richtigkeit der numerischen Rechnung ist dadurch gegeben, dass, wenn man die Korrekturen in Zahlen bestimmt hat, die Summe derselben $= 0$ sein muss und dass die vier Beobachtungs-Gleichungen erfüllt sein müssen.

Ferner habe man durch Vergleichung der Stücke $5' \ 2' \ 1' \ 1'' \ 1'''$ untereinander gefunden

$$\begin{aligned} 5' &= 2' + 1' + 1'' + 1''' + a \\ 2' &= 1' + 1'' + b \\ 1'' &= 1' + c \\ 1''' &= 1' + d. \end{aligned}$$

Setzen wir zur Abkürzung

$$s = \frac{1}{10} (a + 2b + 4c + 2d + S - D),$$

so ist ähnlich wie oben

$$\begin{aligned} 1' &= 1 \text{ g} - s \\ 1'' &= 1 \text{ „} - s + c \\ 1''' &= 1 \text{ „} - s + d \\ 2' &= 2 \text{ „} - 2s + b + c \\ 5' &= 5 \text{ „} - 5s + a + b + 2c + d. \end{aligned}$$

Ebenso wird mit den kleineren Gewichtstücken verfahren, wobei aber in der Regel die Ungleicharmigkeit der Wage nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht.

Wir haben bisher die Summe der grösseren Gewichtsstücke als richtig angenommen, um die Fehler so klein wie möglich zu erhalten. Für die meisten Arbeiten (chemische Analyse, spezifisches Gewicht), welche nur relative Wägungen verlangen, genügt dies. Soll die Fehlertabelle auf richtiges Grammgewicht bezogen werden, so ist notwendig, die Gewichtsstücke oder eins derselben mit einem Normalgewicht zu vergleichen. Die Rechnung ist ähnlich wie oben.“

Technisch und rechnerisch in vielen Beziehungen einfacher und übersichtlicher ist das Verfahren von Richards:

1. Die Wägungen werden durch Substitution (und nicht durch Doppelwägung, wie bei Kohlrausch) ausgeführt und 2. als Einheit, auf die vorläufig alles bezogen wird, wählt man eins der Centigrammstücke. Um alle zur Aichung notwendigen Vergleichswägungen ausführen zu können, braucht man hier ebenfalls 3 Centigrammstücke, so dass man eventuell das dritte einem anderen Gewichtssatz entnehmen, oder sich aus Platin resp. Aluminiumblech herstellen muss. Man bringt die zu vergleichenden Gewichtsstücke nacheinander auf die linke Wagschale und bringt sie durch eine geeignete Tara auf der rechten Wagschale ins Gleichgewicht.

Die Verschiebung des Reiters giebt dann direkt die Gewichts-differenz der Gewichtsstücke an. Eine sehr bequeme Tara ist ein zweiter Gewichtssatz. Der Reiter soll nach Möglichkeit in der Mitte des (rechten) Wagebalkens sitzen, damit alle Gewichts-differenzen durch Verschiebung des Reiters ausgeglichen werden können. Zu diesem Zweck bringt man entweder auf die linke Seite ein Zusatzgewicht von ca. 5 mg (Platin- oder Staniolschnitzel), oder erreicht dasselbe durch Drehen der Regulierfahne nach links. Das Verfahren gestaltet sich demnach folgendermassen:

Man setzt das erste Centigrammstück ($0.01'$) auf die linke Seite, bringt auf die rechte Seite ein Centigrammstück aus einem anderen Gewichtssatz und reguliert die Wage so, dass der Reiter beim Gleichgewicht etwa in der Mitte des Wagebalkens sitzt. Beim Gleichgewicht ergebe beispielsweise die Lage des Reiters 4.63 mg. Man nimmt nun $0.01'$ von der linken Wagschale fort und ersetzt es durch $0.01''$. Um die Wage wieder ins Gleichgewicht zu bringen, möge der Reiter etwa auf 4.51 verschoben werden. Es ist also $0.01''$ um 0.12 mg leichter als $0.01'$ d. h. $0.01'' = 0.01' - 0.12 \text{ mg}$.

Um sicher zu sein, dass während der Wägung sich an der Wage nichts verändert hat, bringt man jetzt wieder $0.01'$ auf die linke Wagschale.

Ebenso vergleicht man $0.01'''$ mit $0.01'$, ferner 0.02 mit der Summe von zwei Centigrammstücken u. s. w. ganz wie oben. Man erhält schliesslich das Gewicht eines jeden Stücks bezogen auf das erste Centigrammstück ($0.01'$). Man kann nun entweder (um die Korrekturen möglichst klein zu machen) die Summe aller Gewichte als richtig annehmen, oder eines der Gewichtsstücke mit einem Normalgewicht vergleichen. Die sich hieran schliessenden Rechnungen werden sehr vereinfacht durch die Benutzung der Regeln beim Rechnen mit additiv auftretenden kleinen Zahlen.

Ein Schema zur Prüfung des Gewichtssatzes von anderer Anordnung wird man leicht finden.

Zur Unterscheidung der Gewichtstücke von gleichem Nennwerte sollten die Ziffern in verschiedener Weise eingeschlagen oder mit einem Index versehen sein; anderenfalls muss man zufällige Merkzeichen aufsuchen. Bei den Blechgewichten hilft man sich durch das Umbiegen verschiedener Ecken. — Auf den Gewichtsverlust in der Luft braucht keine Rücksicht genommen zu werden, wenn die grösseren Stücke von gleichem Material sind, weil bei den kleineren der Unterschied ohne merklichen Einfluss ist. — Zur Prüfung der kleineren Stücke wendet man womöglich eine leichtere, d. h. bei gleicher Schwingungsdauer empfindlichere Wage an. — Die Wägungen sind durch Schwingungsbeobachtung auszuführen, wobei die Nullpunktsbeobachtung häufig wiederholt wird. Gewöhnt man sich daran, alle Gewichtstücke in bestimmter Reihenfolge zu benutzen, so wird jedes Gesamtgewicht immer durch dieselben Stücke dargestellt; man kann also die Fehlertabelle leicht für die Gesamtgewichte berechnen, indem man diese nach Hunderteln, Zehnteln, Einern, Zehnern u. s. w. abteilt.

Bestimmung der Masse mit der Wage. Durch den Umstand, dass an einem gegebenen Orte Masse und Gewicht einander streng proportional sind, ist die Wage das genaueste Instrument zur Bestimmung der Masse, obwohl sie, wie erwähnt, unmittelbar nur Kräfte misst. Als Norm für die Masse dient ein in Paris aufbewahrter Cylinder von Platin-Iridium, dessen Masse ein Kilogramm genannt wird, und deren tausendster Teil, das Gramm, g als Masseneinheit in der Wissenschaft dient. Der Vergleich vorhandener Gewichtssätze mit der Norm kann auf gleiche Weise erlangt werden, wie die Prüfung von Massstäben (S. 29); in Deutschland durch die Normal-Aichungs-Kommission in Berlin.

Das Gramm sollte ursprünglich gleich der Masse von einem Kubikcentimeter Wasser bei 4° sein. Eine genaue Bestimmung dieses Verhältnisses ergab, dass die Masse eines Kubikcentimeters Wassers beim Maximum der Dichte 0.99995 g beträgt (mit einem Fehler von ± 0.00002 g).

Viertes Kapitel.

Messung und Regulierung der Temperatur.

Temperaturskalen. Die international angenommene hundertteilige Temperaturskala basiert auf der Druckzunahme von Wasserstoff bei konstantem Volum durch Temperaturerhöhung. (Der Druck des Wasserstoffs bei 0°C soll 100 cm Quecksilber betragen). Die Temperaturzunahme wird direkt proportional der Druckzunahme gesetzt. Ein Grad der internationalen hundertteiligen Skala entspricht dem hundertsten Teil der Druckzunahme, welche ein konstantes Wasserstoffvolum aufweist, wenn es von der Temperatur des schmelzenden Eises (0°) auf die Temperatur des unter normalen Bedingungen (siehe unten) siedenden Wassers (100°) gebracht wird.

Da Wasserstoff bei höheren Temperaturen als thermometrische Substanz ungeeignet ist, so werden die höheren Temperaturen in Deutschland und Frankreich auf eine Skala bezogen, welche die Temperaturzunahme proportional der Druckzunahme von reinem Stickstoff (resp. Luft) setzt.

Die englische gasthermometrische Skala bei höheren Temperaturen basiert auf der Festsetzung, dass gleichen Volumzunahmen von Stickstoff (resp. Luft) bei konstantem Druck gleiche Temperaturzunahmen entsprechen. Ausserdem sind in England noch zwei „Platinskalen“ in Gebrauch, welche auf der Zunahme des elektrischen Widerstandes von reinem ausgeglühten Platin mit der Temperatur beruhen. Die sog. „Platinskala“ schiechtweg setzt die Zunahme der Temperatur direkt proportional der Zunahme des Widerstandes.

In der British-Association-Platinskala erscheint die Temperatur als quadratische Funktion des Platinwiderstandes. Die zur Berechnung der 3 Konstanten der Formel $t = a_0 + at + bt^2$ erforderlichen 3 Fixpunkte sind der Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers, sowie der Siedepunkt des Schwefels, welcher zu 444.53° angenommen wird.

Vergleich der verschiedenen Skalen. Die internationale Wasserstoffdruckzunahmeskala unterscheidet sich zwischen 0° und 100° innerhalb der Versuchsfelder nicht von der thermodynamischen.

Die Abweichungen der Stickstoffdruckzunahmeskala von der entsprechenden Wasserstoffskala sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Angaben des Wasserstoffthermometers

— 20
— 10
± 0
+ 10
+ 20
30
40
50
60
100
500

Angaben des Stickstoffthermometers

— 20.014
— 10.007
± 0.000
+ 10.006
20.010
30.011
40.011
50.009
60.005
100.000
499.93

Die Angaben des Stickstoffausdehnungsthermometers weichen von den Angaben des Wasserstoffdruckthermometers ungefähr doppelt so stark ab, wie die Angaben des Stickstoffdruckthermometers.

Die Angaben der B. A. Platinskala unterscheiden sich zwischen 0 und 100° nur um einige Tausendstel von der Wasserstoffdruckzunahmeskala und sind bei 450° um ca. 0.8°, bei 1000° um etwa 4° niedriger als die Angaben der Wasserstoffdruckzunahmeskala¹⁾.

Messapparate. Zu Temperaturbestimmungen werden gegenwärtig benutzt: 1. Quecksilber- (überhaupt Flüssigkeitsthermometer), 2. Gasthermometer, 3. Widerstandsthermometer, die auf der Änderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur und 4. Thermoelemente, welche auf der Entstehung einer elektromotorischen Kraft beim Erwärmen einer Lötstelle aus verschiedenen Metallen beruhen.

Genauigkeit der Temperaturmessung. Die maximale Genauigkeit, mit welcher eine Temperatur bestimmt resp. reproduziert werden kann, ist für alle vier Messverfahren angenähert gleich; und zwar beträgt die Fehlergrenze für Temperaturen zwischen 0° und 100° ca. $\pm 0.005^\circ$, für Temperaturen in der Gegend von 200° ca. $\pm 0.01^\circ$, in der Gegend von 300° ca. $\pm 0.03^\circ$, in der Gegend von 400° ca. $\pm 0.1^\circ$ und in der Gegend von 500° ca. $\pm 0.2^\circ$ (bei 1000° ca. $\pm 1^\circ$). Zur Messung kleiner Temperaturunterschiede eignen sich vor allem die elektrischen Verfahren, da sie (zwischen 0° und 100°) noch Temperaturdifferenzen von ca. 0.000001° wahrzunehmen gestatten, während mit dem Quecksilberthermometer eine kleine Temperaturdifferenz im günstigsten Fall auf $\pm 0.0002^\circ$ bestimmt werden kann.

¹⁾ Denn nach neueren Bestimmungen liegt der Siedepunkt des Schwefels bei 445.3° der Wasserstoffskala.

Der mittlere Fehler einer Temperaturbestimmung mit einem gewöhnlichen Laboratoriumsthermometer ist wesentlich grösser. Selbst wenn das Thermometer mit einem Normalthermometer verglichen ist und die wichtigsten Fehlerquellen berücksichtigt wurden, beträgt die Genauigkeit zwischen 0° und 100° nur etwa $\pm 0.02^{\circ}$ und entsprechend weniger bei höherer Temperatur (ca. 0.05° bei 200° , ca. 0.5° bei 400°).

Nichtberücksichtigung der wesentlichen Fehlerquellen drückt die Genauigkeit stark herunter. Der Fehler kann zwischen 0 und 100° bis zu mehreren Zehnteln und bei höheren Temperaturen bis zu mehreren (unter Umständen 20 und mehr) ganzen Graden steigen.

Quecksilberthermometer. Trotzdem das Quecksilberthermometer das am wenigsten geeignete Messinstrument für Temperaturen ist, ist es vorläufig das häufigst gebrauchte, in Anbetracht der bequemen Ablesung. Die vollständige Durchprüfung eines Quecksilberthermometers ist eine schwierige und langdauernde Sache. Gegenwärtig ist der Experimentator in Stand gesetzt, sich diese Arbeit zu ersparen, da die physikalisch-technische Reichsanstalt in Charlottenburg den Vergleich eingesandter Quecksilberthermometer mit dem Luftthermometer bis zu jedem praktikablen Grade der Annäherung ausführt. Man ist dadurch in der Lage, in jedem Institut ein korrigiertes Normalthermometer zu besitzen, auf welches die Gebrauchsinstrumente bezogen werden, und auch dem privaten Experimentator wird im allgemeinen ein solches Instrument zugänglich sein. Dadurch ist gegenwärtig der wesentlichste Teil der thermometrischen Vorarbeit auf den Vergleich des in Gebrauch zu nehmenden Instruments mit dem Normalthermometer reduziert.

Immerhin muss man die wichtigsten Fehlerquellen kennen, wenn die erreichbare Genauigkeit von 1 – 2 hundertstel Grad zwischen 0° und 100° wirklich erreicht werden soll und wenn bei höheren Temperaturen grobe Fehler von einigen Graden vermieden werden sollen.

Die wichtigsten Fehlerquellen sind: 1. die „Nachwirkungserscheinungen“ des Glases, 2. der „herausragende Faden“ und 3. der tote Gang.

Die „**Nachwirkungserscheinungen**“ haben zur Folge, dass das Volum des Thermometergefässes nicht bloss von der jeweiligen Temperatur, sondern von der Vorgeschichte des jeweiligen Zustandes abhängt. Man unterscheidet zweierlei Arten von Volumänderungen: 1. eine nichtumkehrbare, welche in einer relativ langsam fortschreitenden Volumverringerung zum Ausdruck kommt, und

2. eine umkehrbare, relativ rascher erfolgende Volumzunahme beim Erhitzen und Volumabnahme beim Abkühlen, die aber immerhin noch wesentlich langsamer erfolgt, als die Temperatureinstellung; infolge dieser Vorgänge zeigt ein Thermometer 1. ein dauerndes fast paralleles Ansteigen der Fixpunkte gegenüber der fest gedachten Skala, 2. darüber gelagert, thermisches Nachhinken z. B. eine vorübergehende Depression (Erniedrigung) des Nullpunktes nach Erwärmung. Beide Änderungsgeschwindigkeiten wachsen mit der Temperatur, beide hängen wesentlich von der Natur des Glases ab, die erstere noch von dem „chemischen“ Alter des Thermometers¹⁾.

Die Grössenordnung der in Betracht kommenden Änderungen und Änderungsgeschwindigkeiten kann man aus folgenden angenäherten Daten entnehmen.

a) Der bleibende Gesamtanstieg, den ein frisch hergestelltes Thermometer durch längeres Erhitzen erleidet, kann bei (kalifreiem) Hartglas (Jenaer Normalglas 16'''', 59''' und französisches Verre dur) auf 5° — 10° , bei gewöhnlichem Glas auf 10° — 20° geschätzt werden.

Sofern es sich nicht um künstlich gealterte Instrumente handelt, beträgt bei Hartglasthermometern der Anstieg.

bei Zimmertemperatur i. ersten Jahr	0.03°	im zweiten	0.01°
bei 100° am ersten Tage	0.1°	am zweiten	0.05°
bei 200° in den ersten 10 Stunden	0.4°	in den zweiten	0.2°
bei 360° „ „ „ „ „	2.5°	„ „ „ „ „	1°
			0.5°

Bei gewöhnlichem Glas sind die entsprechenden Zahlen ca. 5 mal so gross.

Die aus der dauernden Volumkontraktion entspringende Unsicherheit in der Temperaturmessung kann man sehr verringern, wenn man das Thermometer vor der Ingebrauchnahme resp. vor der Aichung möglichst lange (mehrere Tage) einer möglichst hohen Temperatur aussetzt (künstliches Altern). Bessere Thermometer

¹⁾ Man kann sich von den hier in Betracht kommenden Verhältnissen durch folgende Hypothese ein Bild machen: Das amorph erstarrte Glas wird langsam unter Volumabnahme krystallinisch (dauernder Fixpunktanstieg) um so langsamer, je niedriger die Temperatur ist und je näher das Glas dem Endzustand ist, ausserdem stellen sich bei jeder Temperatur Gleichgewichte zwischen Na- und K-Silikat ein, die indes zu ihrer Einstellung merklich Zeit erfordern; die Einstellungszeit ist um so geringer, je höher die Temperatur ist. Ganz ähnlich würde sich ein Gemenge von Chromsulfat mit Kaliumper-sulfat verhalten. Ein solches Gemenge zeigt eine allmähliche sehr langsame Oxydation zu Chromat, daneben ein Nachhinken zwischen violetterm und grünem Chromsalz bei Temperaturänderungen.

werden meist schon vom Glasbläser einem künstlichen Altern unterworfen. Ebenso Thermometer, welche von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geaicht werden. (Abwechselndes Erwärmen und Abkühlen soll die Erreichung des Endzustandes beschleunigen).

Diese Vorsichtsmassregel ist um so unerlässlicher, je höher die Temperaturen sind, welche mit dem Thermometer gemessen werden sollen. In letzterem Falle ist eine zeitweilige Kontrolle der Eispunkts- oder Siedepunktslage anzuraten.

Sollte nach einer längeren Messungsreihe der Eis- oder Siedepunkt einen merklichen Anstieg erfahren haben, so kann seine Lage für die zwischenliegenden Zeiten linear interpoliert werden.

b) Die Werte für die umkehrbaren Volumänderungen sind genauer untersucht. Die Eispunktsdepression (der Unterschied zwischen der Einstellung des Quecksilberfadens auf der Skala eines erwärmt gewesenen Thermometers 5 bis 10 Minuten nach dem Einbringen in schmelzendes Eis und der Einstellung nach sehr langem Verweilen in schmelzendem Eis) hängt von der Dauer und Höhe der vorangegangenen Erwärmung und von der Glassorte ab.

Wurde das Thermometer vorher einige Zeit bei 100° gehalten, so beträgt die Depression für Jenaer Normalglas $16''$ und vermindert sich ca. 0.10° , für Jenaer 59'' 0.04° und kann für andere Temperaturen nach einer linearen Formel berechnet werden: $\Delta = 0.001^{\circ} \cdot t$, resp. $= 0.0004^{\circ} t$ wo t die vorangegangene Temperatur bedeutet. Bei und gewöhnlichem Glas beträgt die Depression für 100° 0.2° — 0.5° kann für andere Temperaturen nach der quadratischen Formel $\Delta = 0.00002 t^2$ bis $0.00005 t^2$ berechnet werden.

Die vorübergehende Volumvergrößerung beim Übergang von einer niedrigen Temperatur zu einer höheren stellt sich bei kalifreiem Hartglas relativ rasch ein: bei 100° nach weniger als einer Minute, bei 50° nach einigen Minuten, bei Zimmertemperatur nach einer halben Stunde ist der definitive Volumzustand (bis auf weniger als 0.01°) erreicht. Bringt man dagegen ein erhitzt gewesenes Thermometer auf eine niedrigere Temperatur, so verschwindet die Volumerweiterung viel langsamer. Bei Hartglas ist die Hälfte der erfahrenen Volumerweiterung bei 0° in ca. 1 bis 2 Tagen, der Rest bis auf weniger als 0.01° in ca. 8 Tagen verschwunden. Bei Zimmertemperatur sind die bezüglichen Zeiten ca. 12 Stunden und 2 Tage, bei 100° bzw. 3 Stunden und 12 Stunden. Bei gewöhnlichem Thüringer Glas sind die entsprechenden Zeiten ca. 15 bis 20 mal so gross.

Die Unsicherheit, welche durch diese nachwirkende Volumänderung des Glases bedingt ist, wird dadurch eliminiert, dass man

den Volumzustand des Glases zur Zeit der definitiven Temperaturablesung berücksichtigt. Von dem jeweiligen Volumzustand verschafft man sich Kenntnis, indem man entweder 1. unmittelbar auf die Temperaturmessung eine Eispunktsbestimmung folgen lässt oder 2. indem man dem Glase einen bestimmten Zustand erteilt durch vorangehendes Erwärmen auf eine bestimmte höhere Temperatur oder 3. indem man nach Massgabe der oben mitgeteilten Zahlen den jeweiligen Volumzustand aus der Vorgeschichte des Thermometers rechnerisch interpoliert.

Das erste Verfahren ist stets anwendbar und giebt die sichersten Resultate. Das zweite eignet sich nur für niedrigere Temperaturen (in der Nähe von 0°), weil bei höheren die beim Erhitzen erfahrene Volumzunahme zu rasch verschwindet. Aus demselben Grunde muss die Messung möglichst rasch der Erwärmung folgen. Zur vorangehenden Erwärmung wird das Thermometer eine halbe Stunde lang in siedendem Wasser gehalten. Die dritte Methode endlich ist hauptsächlich da anwendbar, wo das Thermometer vor der Ablesung längere Zeit angenähert bei der betreffenden Temperatur gehalten wurde. Die Zeit kann um so kürzer sein, je höher die Temperatur ist. Sie ist ferner viel kürzer, wenn das Thermometer von niedrigeren auf höhere Temperaturen gebracht wird, als im umgekehrten Fall.

Der herausragende Faden. Zu sehr erheblichen Fehlern kann die Nichtberücksichtigung des „herausragenden Fadens“ führen. Das Thermometer kann häufig nicht vollständig auf die zu messende Temperatur gebracht werden, sondern es ragt ein längerer oder kürzerer Teil aus dem erwärmten Raum heraus. Dann muss durch Rechnung die Verlängerung bestimmt werden, welche der herausragende Faden erfahren würde, wenn er auf die Temperatur der Kugel gebracht würde. Dieses ergibt sich in Graden aus dem Ausdruck $(\alpha - \beta) h (t - t_0)$, wo α der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers, β der des Glases, h die Länge des herausragenden Fadens in Graden, t_0 dessen mittlere Temperatur und t die abgelesene Temperatur ist. Der Faktor $(\alpha - \beta)$ hat für Thüringer Glas, für Jenaer Normalglas ($16''$, Marke Roter Streifen) und französisches Hartglas den Wert $64\frac{1}{100}$, für Jenaer schwerschmelzbares Borosilikatglas $59''$ den Wert $61\frac{1}{100}$.

Der unsichere Teil dieser Korrektion liegt in der Bestimmung der mittleren Temperatur t_0 des herausragenden Fadens, denn man erhält verschiedene Temperaturen mittelst eines angelegten Thermometers, je nachdem man es etwas höher oder tiefer anlegt.

Weit bessere Dienste leistet für diesen Zweck ein sogenanntes Fadenthermometer¹⁾, d. i. ein Thermometer mit sehr langem Quecksilbergefass. Dasselbe wird dicht neben dem Hauptthermometer so angebracht (Fig. 29), dass der Beginn der Teilung etwa 1 cm tiefer als die Quecksilberkuppe des Hauptthermometers steht. Das untere Ende des Gefäßes des Fadenthermometers taucht in das Temperaturbad.

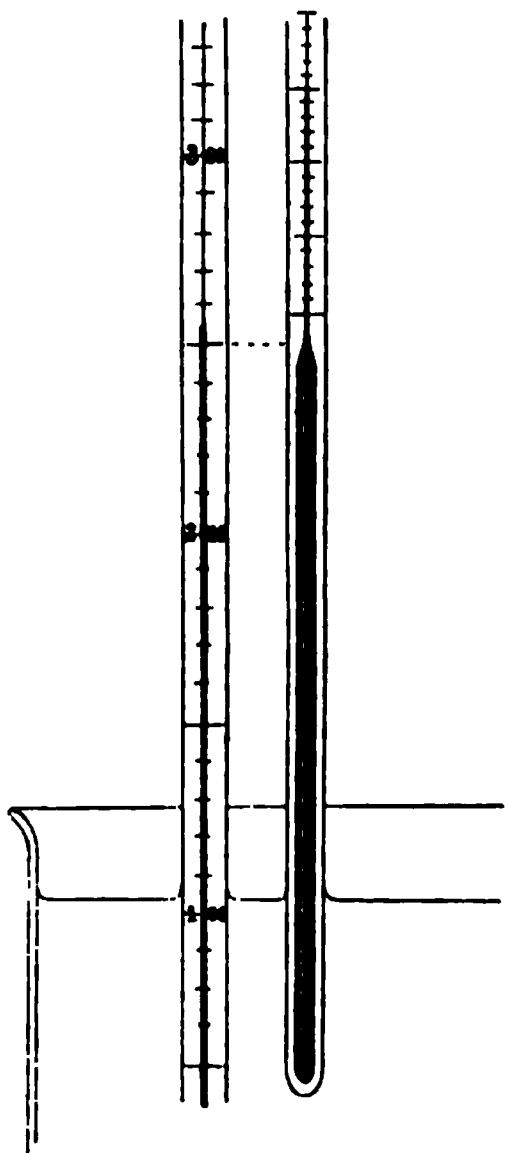


Fig. 29.

Für die Länge des herausragenden Fadens ist in diesem Fall die Anzahl der Grade des Hauptthermometers zu setzen, welche gleich der Länge des Gefäßes des Fadenthermometers ist. (In Fig. 29 ist $h = 190^{\circ}$).

Für praktische Zwecke bequem, wiewohl kaum genauer als auf etwa 0.05° ist die Tabelle S. 67 (Rimbach²⁾), welche die Abhängigkeit der Korrektur von der zu messenden Temperatur und dem Unterschied der zu messenden Temperatur gegenüber der Zimmertemperatur für Thermometer aus Jenaer Glas angiebt.

Da alle diese Korrektionsmethoden mehr oder weniger unsichere Ergebnisse liefern, so ist es am besten, den Fehler selbst nach Möglichkeit zu vermeiden. Dies gelingt einerseits durch passende Anordnung des Versuchs, andererseits durch die Benutzung von Thermometern mit kurzer Skala, die nur je 20° oder 50° umfasst, so dass jedesmal nur ein kleiner Anteil des Fadens hervorragt. Thermometer der letzten Art sind namentlich von Zincke für die Bestimmung hochliegender Siede- und Schmelztemperaturen organischer Verbindungen eingeführt worden. Den gleichen Vorteil gewähren Thermometer mit variabler Quecksilberfüllung (sog. metastatische Thermometer). Näheres siehe im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen.

Der „tote Gang“. Eine Eigentümlichkeit, die insbesondere bei Thermometern mit feiner Röhre sehr bedenkliche Fehler bewirken kann, ist der tote Gang. Ein Thermometer zeigt bei derselben Temperatur einen niedrigeren Stand, wenn es ihn aufsteigend, und einen höheren, wenn es ihn absteigend erreicht hat. Es rührt dies

¹⁾ Mahlk e, Wied. Ann. 53, 987.

²⁾ Berl. Ber. 22, 3072.

von den kapillaren Widerständen her, welche der feine Quecksilberfaden erfährt, und durch welche die Elastizität des Gefäßes verschieden beansprucht wird, je nachdem diese Widerstände einen Ueber- oder Unterdruck bewirken. Nach den Versuchen von Pfaundler ist, wie auch zu erwarten war, der Betrag und die Unregelmässigkeit des toten Ganges viel grösser für absteigende, als für aufsteigende Temperaturen; daraus ergibt sich die Regel, bei der Messung von Temperaturunterschieden stets in einem Sinne die Einstellung zu bewirken, und zwar, wenn es irgend möglich ist, durch aufsteigende Temperaturen. Letzteres lässt sich fast immer erreichen, z. B. indem man das Thermometer aus der zu messenden

1. Gradlänge ca. 1 mm.

		Unterschied zwischen abgelesener Temperatur und Zimmertemperatur								
		60	80	100	120	140	160	180	200	220
Herausragender Faden in Graden	10	0,00	0,01	0,04	0,07	0,10	0,13	0,17	0,19	0,21
	20	0,05	0,12	0,19	0,25	0,28	0,32	0,40	0,49	0,54
	40	0,22	0,35	0,48	0,60	0,67	0,77	0,92	1,08	1,20
	60		0,60	0,79	0,99	1,11	1,23	1,46	1,70	1,87
	80		0,87	1,15	1,38	1,53	1,70	1,98	2,29	2,54
	100		1,12	1,47	1,82	2,03	2,20	2,55	2,92	3,24
	150					3,17	3,55	4,07	4,58	5,06
	200							5,68	6,34	6,98

2. Gradlänge ca. 4 mm.

		Unterschied zwischen abgelesener Temperatur und Zimmertemperatur						
		20	30	40	50	60	70	80
Herausragender Faden in Graden	10	0,04	0,04	0,05	0,05	0,06	0,08	0,10
	20	0,11	0,12	0,13	0,15	0,17	0,19	0,22
	30	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27	0,31	0,35
	40	0,25	0,28	0,31	0,35	0,39	0,43	0,48
	50		0,36	0,40	0,44	0,48	0,53	0,61
	60		0,45	0,51	0,55	0,60	0,66	0,73
	70					0,69	0,75	0,87
	80					0,76	0,87	1,00
	90						0,99	1,13
	100						1,10	1,26

Flüssigkeit nimmt, und es um ein Geringes abkühlt. Durch Anklopfen und ähnliche Erschütterungen des Thermometers unmittelbar vor der Ablesung beseitigt man gleichfalls den grössten Teil des toten Ganges.

Die Ablesung eines Thermometers geschieht zweckmässig mit der Lupe oder noch besser mit Ablesemikroskop (resp. Fernrohr), welches mit Ocularmikrometer versehen ist.

Die Einstellungszeit, sofern sie von der Durchwärmung des Thermometers bedingt ist, beträgt in Flüssigkeitsbädern, bei einer Genauigkeit von etwa 0.01° ca. 2 bis 4 Minuten, in Luftbädern natürlich länger. Man kann Thermometer ohne Gefahr aus einem Bad direkt in ein anderes bringen, wenn der Temperaturunterschied nicht mehr als 50° beträgt.

Bestimmung einer Temperatur mit Hilfe eines von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geprüften Thermometers¹⁾. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt vergleicht eingesandte Thermometer aus Hartglas mit dem Gasthermometer. In der Korrektionsstabelle wird ferner die Depression des Eispunktes von $\frac{1}{2}$ stündiger Erwärmung auf 100° mitgeteilt. Die Korrekturen gelten für eine vertikale²⁾ Lage des vollständig eingetauchten Thermometers und beziehen sich auf den Volumzustand des Glases, welchen es nach längerem Verweilen bei der betreffenden Temperatur annehmen würde³⁾. Sie sind also auch ohne weiteres zu benutzen, wenn das Thermometer von einer niedrigeren Temperatur auf die zu messende höhere gebracht wurde. (Vergl. Seite 64) War dagegen das Thermometer vorher auf eine höhere Temperatur erwärmt gewesen, so muss bei genauen Messungen der Volumzustand des Glases bei der Ablesung durch eine nachherige Eispunktsbestimmung ermittelt und in Rechnung gebracht werden. Ebenfalls durch Eispunktsbestimmungen für einen bekannten Volumzustand kann eine etwaige dauernde Volumkontraktion ermittelt werden. Sämtliche Angaben der P. T. R. enthalten eine Decimale mehr, als dem kleinsten Teilungsintervall entspricht.

Beispiel: Ein von der P. T. R. geprüftes Thermometer hatte folgende Korrektionsstabelle:

¹⁾ Grützmaier. Wied. Ann. 68, 772.

²⁾ Wird das Thermometer in horizontaler Lage benutzt, so muss von der Ablesung ungefähr $l \times 0.0013^{\circ}$ abgezogen werden, wenn l die Länge des Quecksilberfadens in cm ist.

³⁾ Neuerdings werden die Korrekturen auf Wunsch auf den jeweiligen (unmittelbar nach der Messung zu findenden) Eispunkt bezogen.

„Die Angaben des Thermometers sind zur Zeit der Prüfung (1894)

in der Nähe von 0° um 0.12° zu hoch

„	„	„	„	10°	„	0.13°	„	„
„	„	„	„	20°	„	0.14°	„	„
„	„	„	„	30°	„	0.15°	„	„
„	„	„	„	40°	„	0.13°	„	„
„	„	„	„	100°	„	0.10°	„	„

Die Depression nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen auf 100° wurde zu 0.06 ermittelt.“

Mit diesem Thermometer wurde 1899 ein Schmelzpunkt bestimmt. Die Einstellung des Fadens geschah bei 38.85° . Die Länge des herausragenden Fadens betrug ca. 27° , die Temperatur des Zimmers war 18° . Da die Gradlänge ca. 4 mm betrug, so findet man aus der Tabelle die Korrektion für den herausragenden Faden zu $+0.17^{\circ}$. Dieselbe Korrektion ergab sich mit Hilfe eines Faden-thermometers. Bei vollständig eingetauchtem Faden wäre die Einstellung also $38.85^{\circ} + 0.17^{\circ} = 39.02^{\circ}$. Da das Thermometer vorher monatelang bei Zimmertemperatur gelegen hatte und die Schmelzpunktsbestimmung über eine halbe Stunde dauerte, so kann angenommen werden, dass der der Temperatur von 40° entsprechende Volumzustand bei der Ablesung bereits erreicht war. Wenn also seit der Prüfung keine dauernde Volumkontraktion stattgefunden hätte, so wäre die korrigierte Schmelztemperatur $= 39.02^{\circ} - 0.13^{\circ} = 38.89^{\circ}$ zu setzen. Zur Sicherheit wurde unmittelbar nach der Schmelzpunktsbestimmung eine Eispunktsbestimmung gemacht. Der Faden stellte sich bei $+0.15^{\circ}$ ein. Wenn keine dauernde Volumkontraktion stattgefunden hätte, so müsste der Eispunkt nach einer vorherigen Erwärmung auf ca. 40° bei $+0.12^{\circ} - 0.0006^{\circ} \times 40 = 0.10^{\circ}$ liegen. Es hat also im Laufe der fünf Jahre Volumkontraktion stattgefunden, welche einer scheinbaren Senkung der Skala um 0.05° entspricht. Im Jahre 1899 sind mithin alle Korrekturen um 0.05° zu vergrössern¹⁾, in den vorausgegangenen Jahren proportional weniger (0.01° pro Jahr).

Die korrigierte Schmelztemperatur ist also $38.89^{\circ} - 0.05^{\circ} = 38.84^{\circ}$. Übersichtlich gestaltet sich die Rechnung folgendermassen:

¹⁾ Allgemein sind alle Korrekturen um den Betrag $\varepsilon_0 - \varepsilon_t - \frac{\Delta \cdot t}{100}$ zu verbessern,

wenn ε_0 den Eispunkt zur Zeit der Prüfung, ε_t den nach der Temperatur t beobachteten Eispunkt, Δ die Depression nach $\frac{1}{2}$ stündigem Erwärmen auf 100° bedeuten.

Abgelesene Einstellung	38.85°
Korrektion wegen herausragenden Fadens	+ 0.17°
Korrektion laut Korrektionsstabelle	— 0.13°
Korrektion wegen Eispunktshebung	— 0.05°
	<hr/> 38.84°

Die Genauigkeit dieses Resultates beträgt wegen der Unsicherheit der einzelnen Korrekturen ca. $\pm 0.02^\circ$.

Eispunktsbestimmung. Die sicherste und bequemste Art einen Eispunkt zu bestimmen, ist das Thermometer in ein etwas weites mit seitlichem Tubus und einem Rührer aus Draht versehenes Probierröhr zu setzen, welches zu drei Viertel mit reinem Wasser gefüllt ist¹⁾. Man setzt dieses Röhr bis über die Wasseroberfläche in eine Mischung von Eis, Kochsalz und etwas Wasser und überkühlt den Inhalt des Probierröhres um etwa einen Grad unter Null. Hierauf wirft man ein Splitterchen reinen Eises in das überkühlte Wasser, wodurch die Überkühlung aufgehoben wird. Man rührt gut um, damit das sich ausscheidende Eis möglichst fein verteilt ausfällt. Nach etwa einer halben Minute bringt man das Probierröhr mit dem Thermometer in eine Mischung von Kaliumchlorat mit Eis und etwas Wasser, wo sich das Thermometer nach ein bis zwei Minuten, während welcher Zeit dauernd gerührt wird, genau auf den Eispunkt einstellt. Man vergesse nicht vor dem Ablesen durch Anklopfen den toten Gang zu überwinden.

Das Verfahren ist viel zweckmässiger, als die Benutzung von Schnee oder zerkleinertem Eis, da man der Reinheit dieser Stoffe nicht immer sicher ist. Auch hat es den Vorteil, dass der Eispunkt aufsteigend erreicht wird (S. 67).

Aichung des Quecksilberthermometers. Ein jedes Thermometer besitzt Kaliber- und Skalafehler und muss vor dem Gebrauch geaicht werden. Dies kann auf drei Wegen geschehen. 1. Durch Vergleichung mit einem geprüften Thermometer 2. durch Bestimmung einer Anzahl von Fixpunkten 3. durch direkte Bestimmung des Kaliber- und Skalafehlers an verschiedenen Stellen der Skala. Der bequemste und häufigst angewandte Weg ist der erste.

Vergleich eines Thermometers mit einem Normalthermometer. Beide Thermometer werden in ein grösseres Gefäss

¹⁾ Der Beckmannsche Apparat zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung (s. w. u.) ist für den Zweck vorzüglich geeignet.

mit einer Flüssigkeit gehängt. Bis 100° dient Wasser¹⁾, bis etwa 300° Paraffinöl resp. geschmolzenes festes Paraffin, darüber hinaus ein geschmolzenes Gemenge von Kali- und Natronsalpeter. Die Quecksilberkugeln beider Thermometer müssen dicht bei einander sein. Das Temperaturbad wird dauernd gut gerührt und seine Temperatur während der Messung langsam erhöht (ca. ein kleinstes Teilungsintervall pro Minute). Abgelesen wird mit Lupe oder Fernrohr, wobei die Zehntel des kleinsten Intervalls geschätzt werden. Vor dem Ablesen wird angeklopft. Die Korrektur für den herausragenden Faden ist gering, wenn gleichviel Grade bei beiden Thermometern herausragen. Die Volumnachwirkungen des Glases müssen nach Massgabe des S. 63 u. 64 Gesagten für jedes Thermometer in Rechnung gezogen werden. Wenn das zu vergleichende Thermometer aus derselben Glassorte besteht, wie das Normalthermometer, können diese Korrekturen verschwindend klein gemacht werden, wenn man vor Beginn des Vergleiches beiden Thermometern denselben Volumzustand erteilt (etwa durch halbstündiges Verweilenlassen in siedendem Wasser oder durch langes Verweilenlassen bei Zimmertemperatur) und sie dann im Verlauf des Vergleiches ganz gleich behandelt.

Beim Vergleiche bei höherer Temperatur trägt man der dauernden Volumverkleinerung Rechnung, indem man vor und nach dem Vergleich den Nullpunkt unter gleichen Umständen bestimmt und für die zwischenliegenden Zeiten die Nullpunktlagen interpoliert.

Aichung mit Hilfe einer Reihe von Fixpunkten. Zwischen 0° und 100° können folgende Umwandlungspunkte²⁾ (scheinbare Schmelzpunkte) zum Aichen dienen.

$Na_2 Cr O_4 + 10 H_2 O$	19.63°
$Na_2 SO_4 + 10 H_2 O$	32.379
$Na_2 CO_3 + 10 H_2 O$	35.2
$Na_2 S_2 O_3 + 5 H_2 O$	47.9
$Na Br + 2 H_2 O$	50.7
$Mn Cl_2 + 4 H_2 O$	57.7
$Na_3 PO_4 + 12 H_2 O$	73.3
$Ba (OH)_2 + 8 H_2 O$	77.9

Es werden unter gutem Rühren die Schmelzpunkte und nicht die Erstarrungspunkte beobachtet.

¹⁾ Über Dampfbäder für den Vergleich von Thermometern siehe W i c h e, Zeitschr. analyt. Chemie 30, 1.

²⁾ Richards, Zeitschr. physik. Chemie 26, 690 und 28, 313.

Für höhere Temperaturen können folgende Siedepunkte von Stoffen, die leicht rein zu erhalten sind und die sich beim Sieden nicht verändern, zum Aichen dienen.

Anilin	$184.2^{\circ} + 0.51 (B - 76)$
Naphthalin	$218.1^{\circ} + 0.58 (B - 76)$
Benzophenon	$306.1^{\circ} + 0.63 (B - 76)$
Quecksilber	$357.1^{\circ} + 0.75 (B - 76)$
Schwefel	$445.3^{\circ} + 0.88 (B - 76)$

In diesen Formeln bedeutet B den Barometerstand in cm Quecksilber. Die Temperaturen beziehen sich auf die Wasserstoffskala.

Aichung des Thermometers durch Kalibrieren der Kapillare. Um die bei jeder Kapillare vorkommenden Kaliberfehler zu bestimmen, verfährt man am bequemsten nach der Methode von Hällström, welche zwar theoretisch nicht ganz vollendet ist, aber für nicht sehr weitgehende Anforderungen ausreichende Resultate liefert. Sie beruht auf der Anwendung zweier Fäden, welche beide Submultiple von der ganzen Strecke sind, und voneinander sich um das ein- oder mehrfache Intervall, in welchem kalibriert werden soll, unterscheiden. Soll z. B. ein Thermometer, das von 0° bis 100° geht, von 5° zu 5° kalibriert werden, so benutzt man Fäden, von 20 und 25° . Handelt es sich um eine Röhre mit 300 Teilen, die von 10 zu 10 untersucht werden soll, so wählt man 50 und 60 und so fort. Es soll die am häufigsten vorkommende Arbeit bei dem hundertteiligen Thermometer eingehend beschrieben werden, wonach man den Plan für andere Teilungen leicht wird entwerfen können.

Man beginnt damit, einen Faden von 20° abzutrennen¹⁾. Zu diesem Zweck giebt man dem umgekehrt gehaltenen Thermometer einen Stoss nach unten, wobei sich der Quecksilberfaden in Bewegung setzt. Hat sich dabei die Trennung an einer Stelle der Röhre vollzogen, so beobachtet man die Länge des abgerissenen Fadens; sie betrage 33° . Man bringt nun das untere Ende des abgerissenen Fadens auf einen bestimmten Punkt, z. B. 20° , und erwärmt das Thermometer, bis sich der herantretende Quecksilberfaden mit dem abgetrennten vereinigt. Alsdann kühlt man es wieder ab, bis die Temperatur 20° über dem Vereinigungspunkt (also bei 40°) ist, und bewirkt wieder durch einen Stoss das Abreißen des Fadens. Dieses findet erfahrungsmässig immer an der Stelle der Skala statt, wo

¹⁾ Diese Methode ist mithin nur anwendbar, wenn das Thermometer über dem Quecksilber kein Gas enthält.

sich vorher die Fäden vereinigt hatten, und es trennt sich daher ein Faden von 20^0 , wie beabsichtigt, ab. Ist es nicht ganz gelungen, die gewünschte Länge abzureissen, so wird der Versuch wiederholt.

Oft reisst beim ersten Abtrennen der Faden nicht, sondern es bildet sich im Gefäss ein leerer Raum. Man lässt dann die Röhre voll Quecksilber laufen und richtet das Thermometer unter Anstossen plötzlich auf: die Blase tritt dann an die Ansatzstelle der Röhre. Man kehrt dann, ehe alles Quecksilber wieder zurückgelaufen ist, das Thermometer wieder um, und giebt einen Stoss: dann trennt sich ein Faden ab, der in der eben beschriebenen Weise auf die beabsichtigte Länge gebracht wird.

Mit dem Faden von 20^0 werden nun die Ablesungen $0-20$, $20-40$, $40-60$, $60-80$, $80-100$ gemacht, indem man ihn durch vorsichtiges Neigen und Klopfen möglichst nahe in die gewünschte Lage bringt, und beide Enden abliest. Die Ablesung bewerkstelligt man am besten, indem man das Thermometer auf zwei auf einem Brett angebrachte Lager von Kork legt, und eine ziemlich stark vergrössernde, auf hinreichend langen Beinen stehende Lupe zum Ablesen benutzt (Fig. 30). Zur Vermeidung der Parallaxe stellt man die Lupe so, dass der abzulesende Teilstrich geradlinig erscheint (Fig. 24, S. 43), oder man bringt an einem Fusse einen Draht an, welcher die optische Axe der Lupe schneidet, und visiert neben dem Thermometer vorbei auf den Draht, welcher in der Verlängerung des zu beobachtenden Striches liegen muss. Man schätzt die Zehntel der Teilung.

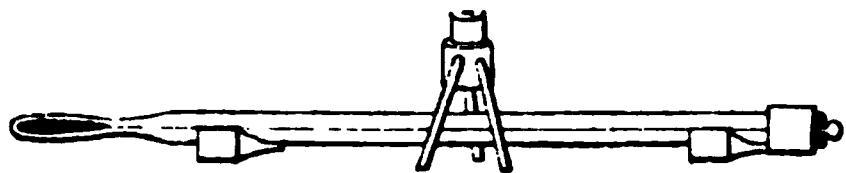


Fig. 30.

Die erwähnten Ablesungen ergeben nun fünf Werte, welche von der beabsichtigten Länge von 20^0 um die positiven oder negativen Grössen c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , c_5 verschieden sind. Summiert man diese Abweichungen und nimmt den fünften Teil davon,

$c = \frac{c_1 + c_2 + c_3 + c_4 + c_5}{5}$, so ist c das Stück, um welches der Faden

zu lang (resp. zu kurz, wenn c negativ ausfällt) geraten ist; zieht man daher c von den einzelnen Ablesungen ab, so erhält man die Strecken, welche ein Faden bedeckt haben würde, welcher genau ein Fünftel des Röhreninhaltes zwischen 0^0 und 100^0 gewesen wäre. Summiert man folgeweise die fünf Strecken

$$\begin{aligned}
l_1 &= 0 \text{ bis } 20 \text{ gleich } 20 + c_1 - c \\
l_2 &= 20 \text{ „ } 40 \text{ „ „ } + c_2 - c \\
l_3 &= 40 \text{ „ } 60 \text{ „ „ } + c_3 - c \\
l_4 &= 60 \text{ „ } 80 \text{ „ „ } + c_4 - c \\
l_5 &= 80 \text{ „ } 100 \text{ „ „ } + c_5 - c
\end{aligned}$$

so ist $l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5$ notwendig gleich 100 und die Summen $l_1, l_1 + l_2, l_1 + l_2 + l_3, l_1 + l_2 + l_3 + l_4$ stellen die Punkte dar, an welchen das genaue erste, zweite etc. Fünftel des Röhreninhaltes gelegen ist.

Ausser diesen Messungen, welche man zweckmässig zwei- oder dreimal durchführt, misst man noch die Strecken

5—25, 10—30, 25—45, 30—50, 50—70, 55—75, 70—90, 75—95, deren Verwendung später angegeben werden soll.

Nun wird in der oben beschriebenen Weise ein Faden von nahezu 25^0 hergestellt, mit dem die Messungen, 0—25⁰, 25—50, 50—75, 75—100 gemacht werden. Die Abweichungen der gemessenen Strecken von 25^0 seien d_1, d_2, d_3, d_4 , so ist wieder $d = \frac{d_1 + d_2 + d_3 + d_4}{4}$ die Strecke, um welche die einzelnen Faden-

längen zu vermindern sind, um die Längen eines genauen Viertel-Fadens zu erhalten. Die entsprechend der früheren Rechnung gebildeten Grössen $l'_1 = 0$ bis 25 gleich $25 + d_1 - d$ u. s. w. geben in $l'_1, l'_1 + l'_2, l'_1 + l'_2 + l'_3$ wieder die wahren Stellen, die den Punkten 25, 50, 75 entsprechen.

Mit dem Faden von 25^0 werden ausserdem die Strecken

10—35, 15—40, 20—45, 35—60, 40—65, 55—80, 60—85, 65—90 gemessen.

Durch die beiden Teilungen der Gesamtlänge in 5 resp. 4 gleiche Teile hat man nun für folgende Punkte die Korrekturen bestimmt: 20, 25, 40, 50, 60, 75, 80. Um nun für die anderen Punkte die Korrekturen zu erhalten, benutzt man die oben erwähnten weiteren Messungen, die man vorher alle durch Abziehen von c , resp. d auf richtige Fadenlänge reduziert. Mittelst des Fadens von 20^0 erhält man folgende Punkte

$$\begin{aligned}
5 &= 25 - 20 \\
30 &= 50 - 20 \\
45 &= 25 + 20 \\
55 &= 75 - 20 \\
70 &= 50 + 20 \\
95 &= 75 + 20
\end{aligned}$$

deren wahre Lage durch Addieren oder Abziehen der reduzierten Fadenlänge zu oder von den wahren Lagen 25, 50, 75 sich ergibt. Ebenso folgen mittelst des Fadens von 25° die Punkte

$$15 = 40 - 25$$

$$35 = 60 - 25$$

$$45 = 20 + 25$$

$$55 = 80 - 25$$

$$65 = 40 + 25$$

$$85 = 60 + 15$$

Damit sind alle Punkte gefunden, ausser 10 und 90; von den doppelt bestimmten Werten für 45° und 55° nimmt man das Mittel. Für 10 benutzt man die beiden Strecken 30—20 und 35—25; für 90 die Strecken 65 + 25 und 70 + 20 und nimmt wieder das Mittel.

Man erhält auf diese Weise die wahren Orte, an welchen die folgeweisen Zwanzigstel des ganzen Röhreninhaltes von 0° bis 100° liegen. Zieht man die entsprechenden Zahlen von den Sollwerten ab, so ergeben sich die Korrekturen für jede Stelle. Man stellt dieselben graphisch dar, verbindet sie durch eine stetige Kurve und ermittelt so die Korrekturen für die Zwischenwerte.

Ist das Thermometer kurz, oder die Röhre sehr gut kalibrisch, so kann man sich mit der einfachen Bestimmung von 4 bis 6 Punkten durch einen Faden von $\frac{1}{4}$ resp. $\frac{1}{6}$ der Röhrenlänge nach S. 74 begnügen¹⁾.

Die Rechnung ist der leichteren Übersicht wegen so geführt worden, als seien Siede- und Gefrierpunkt richtig. Im allgemeinen ist dies nicht der Fall; dann muss man die auf S. 17 beschriebene Reduktion anwenden, indem man zunächst die Korrektur c des Eispunktes zu jeder Stelle hinzufügt, und ferner den Unterschied zwischen der Korrektur e des Eis- und der Korrektur s des Siedepunktes, proportional auf die ganze Strecke verteilt, so dass zur Korrektur des Grades n noch der Wert $n \frac{s - e}{100}$ hinzugefügt wird.

Da diese beiden letzten Grössen veränderlich sind, so empfiehlt es sich, die Rechnung wie angegeben durchzuführen, nämlich zunächst das Kaliber allein zu korrigieren, und dann die Berichtigung wegen der Lage des Eis- und Siedepunktes anzubringen.

¹⁾ Wegen genauerer Methoden der Kalibrierung ist Guillaume, *Traité pratique de la thermométrie de précision*, Paris 1889, und Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-technischen Reichsanstalt Bd. I, Berlin 1894, nachzusehen.

Der Eispunkt wird nach der Seite 70 angegebenen Methode bestimmt. Man bestimmt ihn unmittelbar nach der Siedepunktsbestimmung; bezieht also sowohl Siedepunkt, wie Eispunkt auf den Volumzustand des Glases, welcher der Temperatur 100° entspricht.

Der Siedepunkt. Zur Bestimmung des Hundertpunktes dient der Siedeapparat von Rudberg, Fig. 31, welchen man sich nötigenfalls aus einer etwas hohen Büchse von Weissblech durch einen Einsatz (vgl. Fig. 35) improvisieren kann. Das Thermometer muss sich im Dampf, nicht im siedenden Wasser befinden.

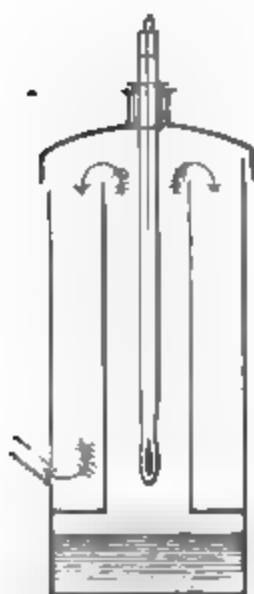


Fig. 31.

Zweckmässiger ist der in Fig. 32 skizzierte Apparat, da bei demselben die direkte Bestrahlung des Thermometergefässes durch den erhitzten Boden des Siedegefässes ausgeschlossen ist. Seine Einrichtung ist aus der Zeichnung ohne weiteres verständlich. Zu beachten ist, dass die Heizflamme nur den Boden des Siedegefässes bespülen darf¹⁾.

Der Siedepunkt des Wassers hängt vom Luftdruck ab und ist auf den Normaldruck von 76 cm zu reduzieren.

Folgende Tabelle (Wiebe) zeigt die Abhängigkeit der Siedetemperatur vom Barometerstand.

Barometerstand cm	Siedetemperatur
70	97.714
71	98.106
72	98.494
73	98.877
74	99.256
75	99.630
76	100.000
77	100.366
78	100.728
79	101.086
80	101.441

Das obere Ende des Quecksilberfadens muss ständig etwas aus dem Siedegefäss hervorragen, da sonst eine ziemlich schnelle De-

¹⁾ Über andere Konstruktionen vergl. Abh. der Phys. Techn. Reichsanstalt III. 260, ferner das Kapitel über Siedepunktsbestimmung in diesem Handbuch. Sehr brauchbar sind auch die Siedehypsometer von Fuess.

stillation des Quecksilbers in die Spitze der Kapillare stattfindet, wodurch beträchtliche Fehler eintreten können (Walter).

Reduktion auf das Gasthermometer. Die Angaben eines in sich korrigierten Thermometers stimmen keineswegs mit denen des Gasthermometers überein, sondern zeigen Abweichungen, die von der Beschaffenheit des Glases abhängen und ihren Grund darin haben, dass weder Quecksilber noch Glas sich genau proportional der Temperatur des Gasthermometers ausdehnen.

Folgende Tabelle zeigt die Unterschiede zwischen den Angaben des Wasserstoffthermometers und der Angaben des in sich kalibrierten Quecksilberthermometers aus Jenaer Normalglas 16''' und aus dem Glase 59'''¹⁾.

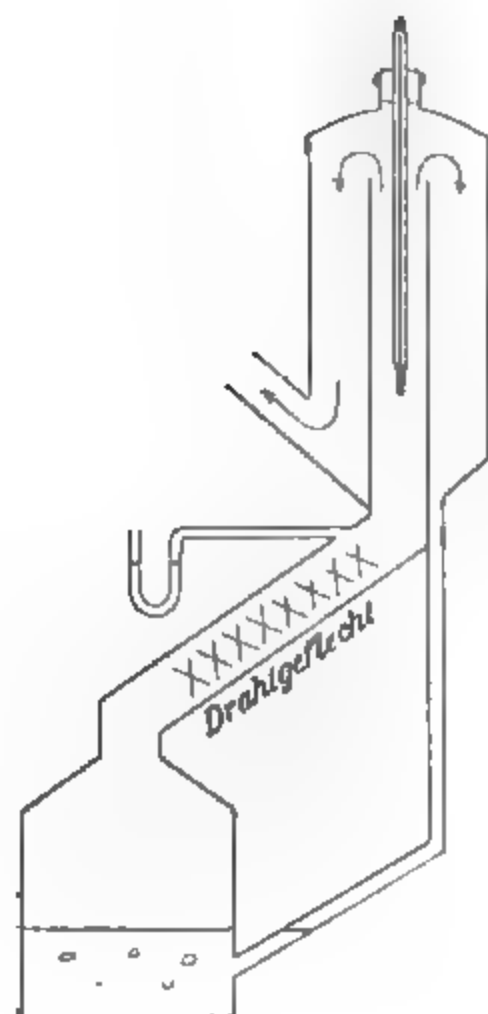


Fig. 32.

Angaben der Thermometer.

Wasserstoff	16'''	59'''
0	+ 0.10	+ 0.04
25	25.18	25.06
50	50.16	50.04
75	75.09	75.01
100	100.00	100.00
150	149.82	150.11
200	199.85	200.6
300	298.5	304.1
400		412.5
500		527.7

Die Angaben beziehen sich auf den Volumzustand des Glases, welcher der zu messenden Temperatur entspricht (siehe oben). Die Tabelle gilt ferner nur, wenn der Eispunkt unmittelbar nach dem Siedepunkt bestimmt wurde.

¹⁾ Grützmacher, Wied. Ann. 68, 769, Mahlke, Wied. Ann. 53, 998.

Quecksilberthermometer für höhere Temperaturen. Dank den Bemühungen der Jenaer Glaswerke ist es gelungen, Gläser herzustellen, welche erst oberhalb etwa 600° zu erweichen beginnen, und sich dabei zur Herstellung von Thermometern bis zu etwa 550° eignen. Da Quecksilber bei etwa 350° siedet, so ist der Raum über dem Quecksilber in derartigen Thermometern mit Kohlensäure oder Stickstoff unter Druck gefüllt. Teils wegen der Nachwirkungserscheinungen des Glases, hauptsächlich aber wegen der Unsicherheit in der Korrektur für den herausragenden Faden sind Quecksilberthermometer bei höheren Temperaturen zunehmend unsichere Instrumente. Zu grossen Fehlern, eventuell zum Verderben des Thermometers, kann das Abdestillieren des Quecksilbers (siehe oben) führen.

Die Bestimmung sehr hoher und sehr niedriger Temperaturen sowie sehr kleiner Temperaturdifferenzen geschieht am besten auf elektrischem Wege. Das Erforderliche wird im Kapitel über elektrische Messungen besprochen werden.

Das Luftthermometer wird bei physikalisch-chemischen Arbeiten wohl relativ selten Anwendung finden. Es wird daher genügen über die Behandlung desselben sowie über einige Formen Literaturcitate zu geben: Kohlrausch, Leitfaden 8. Aufl. S. 111, Winkelmann Handbuch der Physik. II, 2. S. 40, Holborn u. Day, Wied. Ann. 68, 817 und Drude's Ann. 2, 505, Langer und Meyer, Pyrochemische Untersuchungen (Braunschweig), Mensching und Meyer, Zeitschr. physik. Chem. I, 145.

Fünftes Kapitel.

Thermostaten.

Schmelztemperaturen. Da die meisten Vorgänge im Gebiete der physikalischen Chemie von der Temperatur in hohem Masse beeinflusst werden, so ist die Herstellung und Erhaltung konstanter Temperaturen eine Aufgabe, welche immer wieder gelöst sein muss, wenn Messungen von einigem Wert gemacht werden sollen. Es giebt hierzu zwei Prinzipien: man führt entweder mehr Wärme zu, als den unvermeidlichen Verlusten entspricht, und führt den Überschuss bei konstanter Temperatur ab, oder man sorgt

durch eine selbstthätige Regulierung dafür, dass genau der Verlust gedeckt wird. Dies gilt, wenn eine Temperatur zu halten ist, die höher liegt als die der Umgebung; die Regel für den umgekehrten Fall ergibt sich von selbst.

Den ersten Fall verwirklicht man mit Hilfe der Änderungen der Formarten. Hierher gehört zunächst das beste derartige Verfahren, die Erhaltung der Schmelztemperatur des Eises. Durch die grosse Sicherheit, mit welcher diese Temperatur sich herstellen und erhalten lässt, ist sie für diesen Zweck in erster Linie geeignet.

An Orten, wo reiner Schnee selten ist, wie in allen grösseren Städten, dient am besten für diesen Zweck gestossenes Eis. Man lässt sich aus hartem Holze einen Mörser von 30 oder mehr cm Weite und Tiefe drehen, den man mit einem übergreifenden, in der Mitte durchlöcherten Deckel von Zinkblech und einer gewichtigen Keule ausstattet. Das Zerkleinern des Eises geht in einem solchen Mörser sehr schnell vor sich, wobei der Deckel das Herumspringen der Stückchen verhindert. Man Sorge dafür, dass niemals das zu Kältemischungen benutzte Kochsalz in den Mörser gelangt, am besten, indem man den Kochsalzvorrat in einem anderen Raume unterbringt.

Um die Temperatur von 0° sicher zu erhalten, ist es erforderlich, die fraglichen Gegenstände ganz in das zerkleinerte Eis einzubetten, und nicht allzuviel Schmelzwasser sich ansammeln zu lassen. Wasser, in welchem Eisstücke herumschwimmen, hat auch bei stetigem Umrühren nie die Temperatur 0° , sondern stets eine höhere, welche von der Grösse des Gefässes und der Ausgiebigkeit des Rührens abhängt.

Handelt es sich um sehr genaue Temperaturen (innerhalb 0.01°), so ist das gewöhnliche Eis nicht immer rein genug. Man benutzt es dann dazu, ein Gefäss mit destilliertem Wasser, welches zum Teil gefroren ist, auf Null zu halten, und hat in letzterem die gewünschte Temperatur.

Ausser dem Eis sind andere Flüssigkeiten bei ihren Erstarrungspunkten zum Konstanterhalten von Temperaturen nicht in Gebrauch gekommen. Die Ursache davon liegt daran, dass es schwer ist, andere Stoffe ausser Wasser in grösseren Mengen rein zu erlangen, und noch schwerer, sie beim Gebrauch in diesem Zustande der Reinheit zu erhalten. Als Beispiel für den gelegentlichen Gebrauch

anderer Flüssigkeiten sei das mit Essigsäure beschickte „Essigkalorimeter“ von de Visser¹⁾ erwähnt.

Zur Konstanterhaltung von Temperaturen unter 0° bis -30° können wässrige „Kryohydrate“ dienen²⁾. Man stellt sich dieselben durch Ausfrierenlassen konzentrierter Salzlösungen her. Unter beständigem Sinken der Temperatur scheidet sich solange Eis oder Salz aus, bis die kryohydratische Temperatur erreicht ist. Von da ab bleibt die Temperatur bis zum vollständigen Erstarren konstant. Der umgekehrte Weg: Vermengen von Eis resp. Schnee mit überschüssigem Salz giebt keine genügend konstanten Resultate. Beim Gebrauch wird der mit dem kryohydratischen Gemenge beschickte Thermostat in eine Kältemischung gestellt von etwas niedrigerer Temperatur, als die Gefriertemperatur des Kryohydrats ist. Zwischentemperaturen stellt man sich durch Gemenge mehrerer Salze her. Folgende Tabelle enthält die angenäherten kryohydratischen Temperaturen einiger in genügend reinem Zustande billig zu erhaltender Salze³⁾.

$NaCl + NH_4NO_3$	}	-31°
$NH_4Cl + NaNO_3$		
$NaCl + KNO_3$	}	-25°
$KCl + NaNO_3$		
$NaCl$		-22°
$(NH_4)_2SO_4$		-17
$(NH_4)NO_3$		-17
$NaNO_3$		-17
NH_4Cl		-17
KCl		-11
$MgSO_4 + 7H_2O$		-5
$ZnSO_4 + 7H_2O$		-5
KNO_3		-3
$Na_2CO_3 + 10aq$		-2
$Na_2SO_4 + 10aq$		-0.7

Siedetemperaturen. Viel ausgiebiger erweist sich die zweite Art der Änderung der Formart, das Sieden. Hier haben wir eine ganze Reihe von Flüssigkeiten, welche zur Erhaltung konstanter Temperaturen durch Sieden angewendet werden können.

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 9, 767, 1892.

²⁾ Roloff, Zeitschr. physik. Chem. 18, 372, 1895.

³⁾ Vergl. Guthrie, Wied. Beibl. 1, 1 und Mazzotto, ibid. 15, 324.

Der typische Apparat für diesen Zweck ist in Fig. 33 angegeben. Er besteht aus zwei in einander gesetzten Gefässen von zweckentsprechender Form (meist cylindrisch) und Grösse. In dem Zwischenraum zwischen beiden Gefässen befindet sich die fragliche Flüssigkeit, welche im Sieden erhalten wird und die im Überschuss gebildeten Dämpfe treten in den Kühler, aus dem sie in flüssigem Zustande wieder in den Kessel zurückgelangen. Je nach der zu erhaltenden Temperatur stellt man den Apparat aus Weissblech,

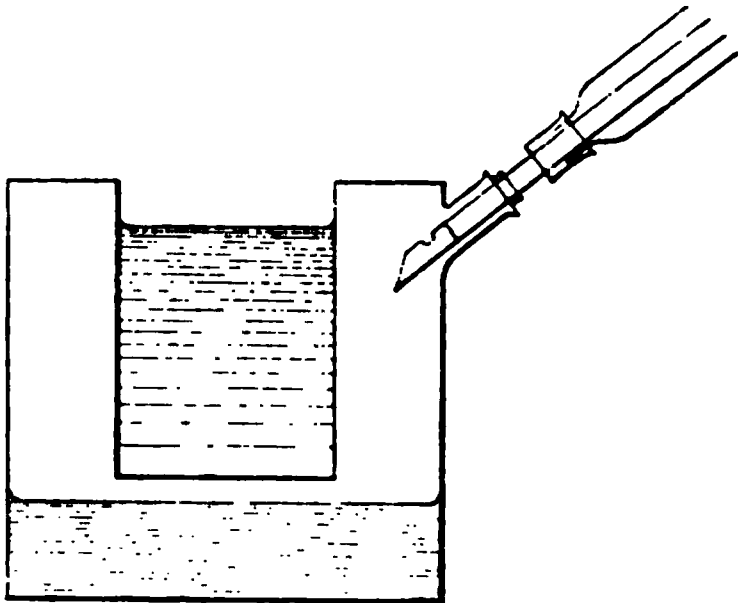


Fig. 33.

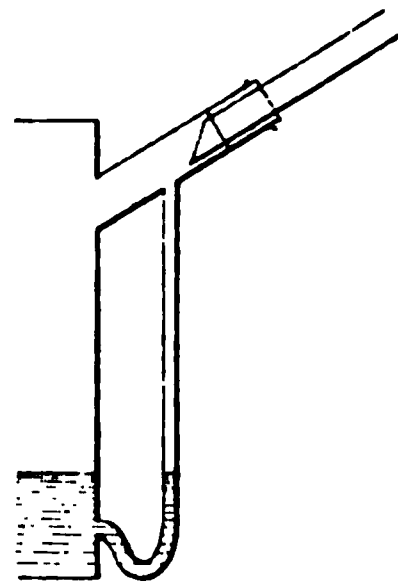


Fig. 34.

weich gelötet, aus Kupfer, hart gelötet, aus Glas oder Porzellan her. Für Wasser ist Weissblech schlecht geeignet, da es bald durchrostet; viel besser ist verbleites Eisenblech. In den inneren Raum, der die zu erwärmenden Gegenstände aufnimmt, wird Wasser, Glycerin, Paraffinöl oder sonst eine geeignete Flüssigkeit gebracht.

Das Zurücklaufen der im Kühler verdichteten Flüssigkeit regelt sich mit Hilfe einer umgekehrt heberförmig gebogenen Röhre, wie in Fig. 34. Man kann sich indessen diese immerhin etwas umständlich herzustellende Einrichtung ersparen, wenn man dafür sorgt, dass die Kühlröhre weit genug ist, und eine Lage hat, dass sie nicht ihrem ganzen Querschnitt nach durch Flüssigkeit verschlossen werden kann; so ist es gut, das Ende schräg abzuschneiden. Von grossem Nutzen erweist sich die in Fig. 33 angedeutete Anbringung eines oben belegenen Loches am unteren Ende der Kühlerröhre; dadurch wird, selbst wenn die untere Öffnung durch einen Tropfen verschlossen sein sollte, dem Dampf ein freier Weg gewahrt, und das schädliche Aufstauen der Flüssigkeit im Kühler wird sicher vermieden.

Der Boden solcher Gefässe leidet sehr schnell an den Stellen Not, an welche die Heizflammen unmittelbar schlagen, wobei

insbesondere die aus dem Schwefelgehalt des Leuchtgases stammende Schwefelsäure schädlich wirkt. Man schützt die unmittelbar getroffenen Stellen durch ein mit Wasserglas aufgeklebtes Pflaster aus Asbestpapier; wenn auch die Wärmeleitung dadurch an der gedeckten Stelle viel geringer wird, so ist doch bei breiten Bodenflächen die Ausnutzung der Wärme nicht erheblich geschädigt. Auch wirkt ein Anstrich aus Magnesia, mit verdünntem Wasserglas angerührt, vorteilhaft für die Dauer solcher Apparate. Man spart viel Heizgas, wenn man den Thermostaten von aussen mit einer Lage Filz oder Asbest umkleidet.

Häufig kann man den Apparat insofern vereinfachen, als man das innere Bad fortlassen und die Gegenstände (Flaschen, Cylinder, zugeschmolzene Röhren u. dergl.) unmittelbar der Wirkung des Dampfes aussetzen kann. Ist beispielsweise Wasser die Siedeflüssigkeit, so erhält der Apparat die Gestalt Fig. 35, indem man den inneren Erhitzungsraum *A* mit einem Dampfmantel umgiebt, der ihn gegen äussere Abkühlung schützt, was wegen der viel geringeren Wärmekapazität des Dampfes gegenüber den Flüssigkeiten wichtig

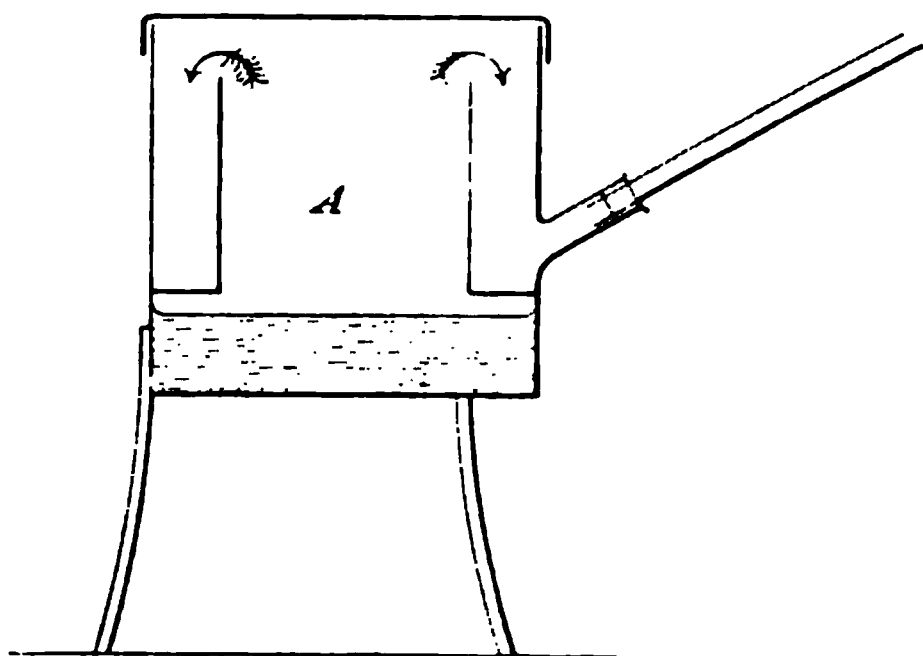


Fig. 35.

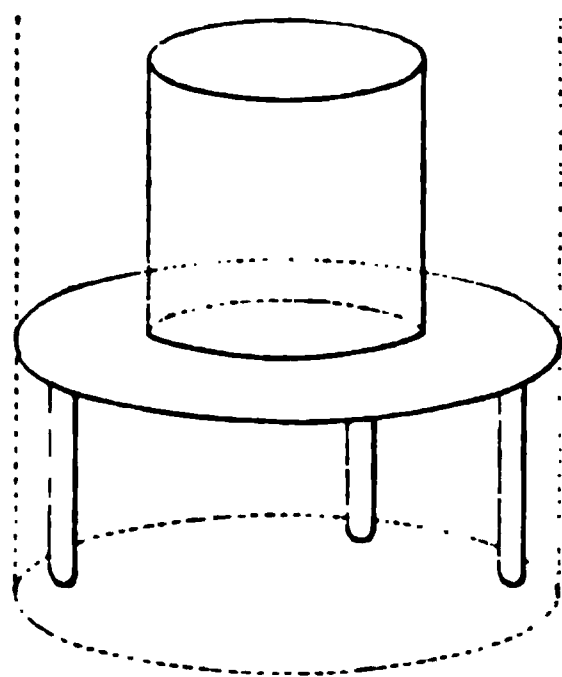


Fig. 36.

ist. Man kann ein derartiges Gerät aus jeder cylindrischen Konservenbüchse mit Deckel herstellen, wenn man eine Vorrichtung aus Blech von der beistehend gezeichneten Gestalt hineinstellt (Fig. 36).

In diesem Falle ist es auch einfacher, auf den Rückfluss, der einen Anschluss an die Wasserleitung erfordert, zu verzichten, und das verdampfte Wasser nach Massgabe seines Verbrauches zu ersetzen. Dazu dient ein seitlicher Röhrenansatz *a* unterhalb des normalen Wasserstandes, und eine Mariotte'sche Flasche, *M* Fig. 37, die beide durch einen Gummischlauch verbunden werden. Die

Krümmung der Röhre *a* nach unten ist wesentlich, da sonst das heisse Wasser aus dem Kessel mit dem kalten der Mariotte'schen Flasche in einen unerwünschten Kreislauf gelangen könnte. Das

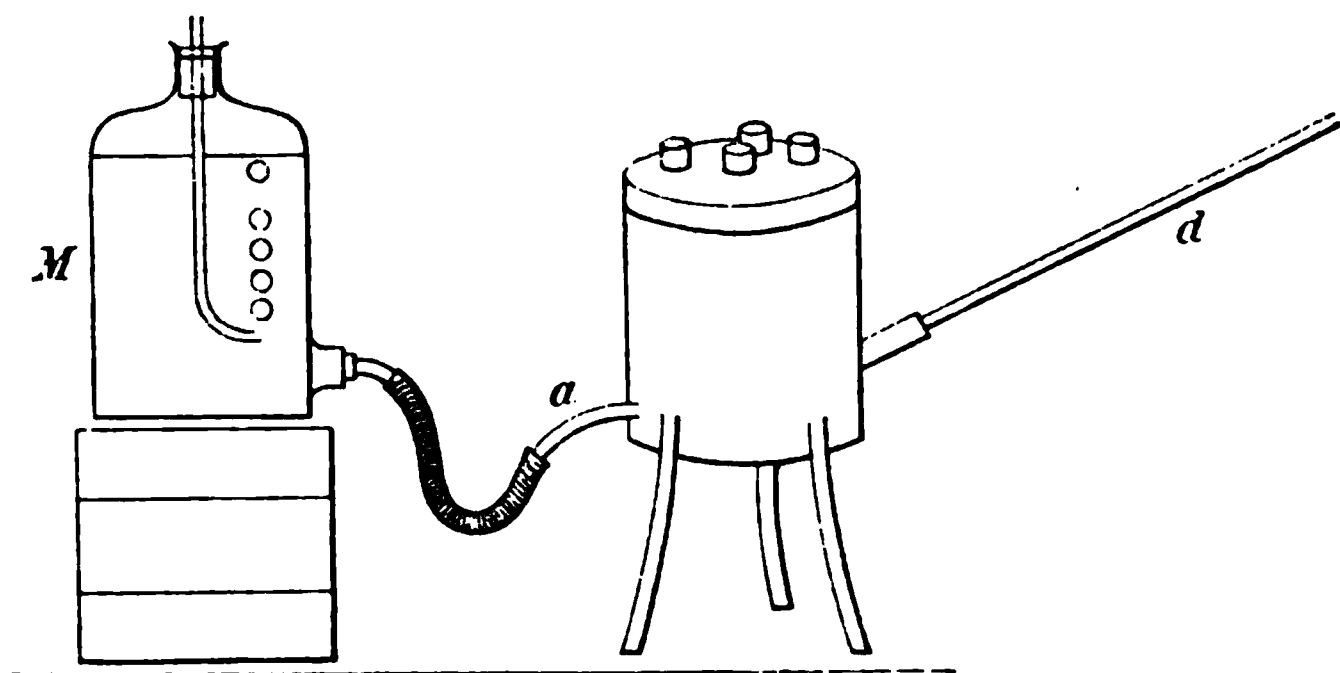


Fig. 37.

Dampfrohr *d* wird soweit nach oben geführt, dass der abströmende Dampf keine Belästigung bewirkt; man nimmt dazu dünnwandiges Metallrohr von 1—2 cm Weite, in welchem bei einiger Länge (1—2 m) durch Luftkühlung eine ziemlich ausgiebige Verflüssigung eintritt.

Auch bei hochsiedenden Flüssigkeiten (Schwefel, Diphenylamin, Benzophenon u. s. w.) kann man auf das innere Bad und den Kühler verzichten, wenn man ein cylindrisches gläsernes Siedegefäss verwendet und die Heizflamme so einreguliert, dass die Kondensationsgrenze des Dampfes die gewünschte Höhe hat.

Die erforderlichen Temperaturen stellt man sich durch die Wahl geeigneter Flüssigkeiten her, wobei fast nur Rücksicht auf leichte Beschaffung, Wohlfeilheit und Unveränderlichkeit beim längeren Sieden zu nehmen ist. Ein allgemeines Mittel, jede beliebige Temperatur einzustellen, liegt ferner in der Änderung des Druckes, unter welchem man die Flüssigkeit sieden lässt. Zu solchem Zweck verbindet man den Kühler mit einem grösseren Gefäss, in welchem man den gewünschten Druck hergestellt hat. Da es einige Schwierigkeiten macht, den zusammengesetzten Apparat vollkommen luftdicht zu erhalten, so ist weiterhin die Anbringung eines selbstthätigen Druckregulators, der den ursprünglichen Druck immer wieder herstellt, nicht wohl zu umgehen, wodurch die ganze Anordnung ziemlich umständlich wird und sich nur zu dauernder Aufstellung eignet¹⁾.

¹⁾ Ramsay u. Young, Journ. Chem. Soc. 1885. 640. — Pomplum, Ztschr. f. Instrum. 10, 1, 1891. — Smits, Zeitschr. physik. Chem. 33, 43, 1900.

Ein anderes Mittel, Siedetemperaturen innerhalb kleiner Gebiete zu ändern, besteht in dem Zusatz anderer Stoffe. Das Verfahren gewährt allerdings wegen der Verschiedenheit der Zusammensetzung von Dampf und Flüssigkeit beim Sieden (auch wenn die Verdichtung der Dämpfe sehr vollständig ist) keine so konstanten Temperaturen, wie sie bei der Anwendung reiner Flüssigkeiten erhalten werden; doch können ganz befriedigende Ergebnisse erzielt werden, wenn man diese Unterschiede so klein als möglich macht. Dies gelingt am besten mit solchen Flüssigkeiten, die sich erfahrungsmässig durch Destillation nur schwer trennen lassen, insbesondere mit homologen Verbindungen. So kann man mit Gemengen von Benzol und Toluol, oder von Toluol mit käuflichem Xylol, ebenso mit den Kohlenwasserstoffen des Petroleums ganz gute Konstanz der Siedetemperatur erlangen.

Alle so erhaltenen Temperaturen sind vom Barometerstand abhängig; die Abweichungen betragen durchschnittlich 0.03 Grad für jedes Millimeter Druckänderung.

Thermostaten mit konstantem Temperaturgefälle (Wärmefluss). Das Bad wird durch einen stromdurchflossenen Metallwiderstand geheizt. Es befindet sich in einem Luftmantel, dessen äussere Wände (etwa durch schmelzendes Eis) auf einer konstanten tieferen Temperatur gehalten werden. Wenn sich der stationäre Zustand des Wärmeaustausches hergestellt hat, so bleibt die Temperatur des Bades bei konstanter Stromintensität innerhalb weniger als 0.01° konstant (Crew¹⁾).

Auf einem ähnlichen Prinzip beruhen Thermostaten, bei denen vor die Heizflamme ein Gasdruckregulator eingeschaltet ist, so dass eine konstante Wärmezufuhr erzielt wird. Lässt man die Abkühlungsverhältnisse des Bades während der Versuchsdauer ungeändert, so kann man besonders höhere Temperaturen dauernd auf etwa 5° konstant erhalten. Über Gasdruckregulatoren siehe das Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen.

Selbstthätige Temperaturregulierung. Das andere Prinzip zur Erhaltung konstanter Temperaturen, die Zu- oder Abfuhr der Wärme nach Bedarf, wird mit Hilfe der Temperaturregulatoren durchgeführt. Diese beruhen sämtlich darauf, dass durch die Temperaturveränderung ein Vorgang ausgelöst wird, durch welchen ein erhöhter Wärmezufuhr- oder -abfluss bewirkt wird. Prinzipiell leiden diese Regulatoren wie alle anderen an dem Fehler, dass der Vorgang.

¹⁾ Phil. Magaz. 5. 33, 89, 1892.

zu dessen Vermeidung der Regulator da ist, erst eingetreten sein muss, damit der Regulator ihn rückgängig macht; man kann also auf diese Weise nur ein Schwanken um eine mittlere Lage, nicht aber eine vollkommene Konstanz erlangen. Praktisch lässt sich aber in sehr vielen Fällen an Stelle der konstanten Temperatur eine innerhalb enger Grenzen um eine Mittellage schwankende setzen, ohne dass wesentliche Bedenken dadurch entstünden.

Indessen lassen sich die Schwankungen um die Mitteltemperatur erforderlichenfalls auf beliebig enge Grenzen einschränken. Dies wird erreicht 1. durch gesteigerte Empfindlichkeit des Regulators: grosse Ausdehnung, geringe Wärmekapazität, gute Wärmeleitung, grosse Oberfläche; 2. durch richtige Wahl des Ortes des Regulatorgefässes: letzteres muss an der Stelle angebracht sein, wo die grössten Temperaturschwankungen stattfinden, also bei Bädern, die von unten durch eine Gasflamme geheizt werden, dicht über dem Boden des Bades; 3. durch Verringerung des Unterschiedes zwischen maximalem Wärmez- und -abfluss auf das zulässige Minimum; 4. durch Umhüllung des Objektes, welches auf konstante Temperatur gehalten werden soll mit einer relativ schlecht die Wärme leitenden Schicht. Die Temperaturschwankungen des Bades pflanzen sich dann mit stark gedämpfter Amplitude durch die Schicht hindurch. Alle Mittel, welche den konvektiven Wärmeaustausch vermindern sind hierzu geeignet: Umhüllung des Objektes mit Filz, Umgebung mit einem grösseren Gefäss, in dessen Innerem die Badflüssigkeit nicht gerührt wird etc. Derselbe Zweck kann häufig auch durch Verminderung der Durchrührung der Badflüssigkeit erreicht werden.

Sämtliche bekannten Temperaturregulatoren werden durch die Ausdehnung betrieben, welche die Stoffe durch die Wärme erfahren. Durch diese Ausdehnung wird ein bewegliches Glied bethätigt, dessen Lagenänderung den regulierenden Vorgang auslöst. Je nach der Beschaffenheit dieser beiden Teile kommen sehr verschiedene Formen des Regulators zustande.

Als ausdehnbarer Körper kann zunächst ein Gas dienen; man gelangt dann zu einer erheblichen Empfindlichkeit, die Thätigkeit des Regulators ist aber vom Barometerstande abhängig. Das Gleiche gilt von den noch empfindlicheren Regulatoren, welche auf den Eigenschaften der gesättigten Dämpfe beruhen.

Flüssigkeiten haben den Nachteil einer geringeren Wärmeausdehnung, und geben daher Regulatoren von geringerer Empfindlichkeit als Dämpfe und Gase. Sie haben dagegen den grossen Vorteil, dass ihr Volum vom Barometerstand praktisch unabhängig

ist, und sind dadurch in erster Linie für langdauernde Konstanterhaltung der Temperatur zu benutzen.

Feste Körper gestatten im allgemeinen einfachere Apparatenformen, als Flüssigkeiten und Gase, weil bei ihnen die Notwendigkeit eines Gefässes fortfällt. Dagegen sind sie durch den sehr geringen Betrag ihrer Wärmeausdehnung im Nachteil, da zur Erreichung genügender Empfindlichkeit grössere Längen notwendig sind. Durch Umsetzung der geringen Längenänderung in andere Bewegungen von grösserer Amplitude kann man diesen Uebelstand verringern; dies geschieht in besonders einfacher Weise an den aus zwei Metallen von verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten zusammengesetzten Streifen, in welchen die ungleichförmige Ausdehnung eine viel beträchtlichere Änderung der Gestalt oder Krümmung hervorruft.

Die beweglichen Glieder, welche den Wärmezufluss bedingen, erhalten ihre Gestalt wesentlich durch die Art der Heizung. Für unsere Zwecke kommt fast ausschliesslich Leuchtgas in Betracht, dessen Zufluss zur Heizflamme durch die Glieder zu regeln ist; in zweiter Linie wäre elektrische Heizung zu erwähnen¹⁾. Zunächst fassen wir die mechanische Regelung der Gasheizung ins Auge.

Der Reguliermechanismus. Das Gefäss, welches den Stoff enthält, dessen Ausdehnung den Mechanismus betreiben soll, wird



Fig. 38.

mit einem U-Rohr in Verbindung gesetzt, in dessen Bug Quecksilber enthalten ist und welches an seinem anderen Schenkel den Gaszufluss und -abfluss trägt (Fig. 38). Dieser Teil, der sich in ganz ähnlicher Weise bei allen Regulatoren wiederfindet, ist insofern wesentlich, als von seiner Konstruktion die Empfindlichkeit des Regulators in entscheidender Weise mitbedingt wird.

Die Weite des Schenkels muss sich nach der erforderlichen Gasmenge richten; für die meisten Zwecke genügen 3 mm. Natürlich kann man die Schenkel, statt sie nebeneinander anzuordnen, ineinander legen, und erhält eine Form wie Fig. 39. Diese hat für manche Zwecke, insbesondere bei der Anwendung von gesättigten Dämpfen, Vorteile durch ihre bequemere Gestalt, dagegen den Nachteil eines überflüssig grossen toten Raumes, resp einer überflüssig grossen Quecksilbermenge.

¹⁾ Gouy taucht zu diesem Zweck Glühlampen, welche von geschlossenen Messingrohren umgeben sind, in die Badflüssigkeit.

Das Gaszuflussrohr muss, um kleine Regulierungen zu ermöglichen, verschiebbar angebracht sein. Das untere Ende des Zuflussrohres ist bisher merkwürdigerweise stets so konstruiert worden, dass der Regulator recht unempfindlich, d. h. unbrauchbar wird, indem man es schräg abgeschnitten oder mit seitlichen Schlitten versehen hat, so dass eine beträchtliche Bewegung des Quecksilbers dazu gehört, um eine wesentliche Änderung der zufließenden Gasmenge hervorzurufen. Es ist offenbar am rationellsten, das Zuflussrohr vollkommen eben abzuschneiden, so dass es durch eine ganz geringe Hebung des Quecksilbers verschlossen, durch eine ebenso geringe Senkung wieder freigegeben wird. Muss aus irgend welchen

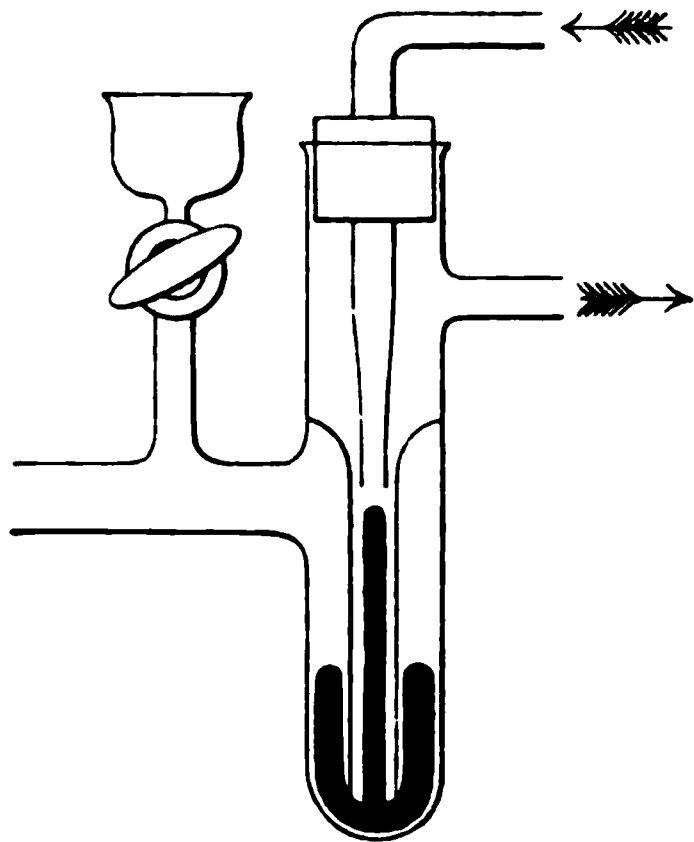


Fig. 39.

Gründen z. B. bei sehr grossen Thermostaten die Oberfläche des verschliessenden Quecksilbers gross sein, so lässt man ein kreisrundes ebenes Gummiplättchen auf dem Quecksilber schwimmen.

Der Reguliermechanismus muss eine Vorrichtung haben, dass die gewünschte Temperatur eingestellt und festgehalten werden kann. Dazu dient der Hahn, welchen man offen lässt, bis die beabsichtigte Temperatur erreicht ist, und alsdann schliesst. Kleine Einstellungen, welche etwa noch nötig werden, bewirkt man durch Verschiebungen der Zuflussröhre.

Wird der Regulator durch eine Flüssigkeit bethätigt, welche das Hahnfett löst, so wird der Hahn am Quecksilber-U-Rohr angebracht. Denselben Dienst leistet ein seitlich angebrachtes Rohr in welches eine eiserne Schraube hineingedreht werden kann.

Wenn der Regulator ausser Betrieb gesetzt wird, muss der Hahn geöffnet werden, anderenfalls wird das Quecksilber durch die Zusammenziehung der Regulierflüssigkeit hineingesogen. Man kann dies vermeiden, wenn man die mit Quecksilber gefüllten Schenkel des U-Rohrs genügend lang macht, oder eine genügend grosse Erweiterung anbringt. Dies Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass das grosse Quecksilber-Volum der wechselnden Zimmertemperatur ausgesetzt ist. Vermieden ist dieser Fehler in den Fig. 40 und 41 abgebildeten Regulatoren.

Heizung. Für Temperaturen bis etwa 100° werden für

längeren Betrieb zweckmässig Specksteinsternbrenner angewandt, da sie sich viel weniger leicht verstopfen als Metallbrenner. Man heizt dann mit leuchtender Flamme.

Wird mit der nichtleuchtenden Bunsenflamme geheizt, so vermeidet man das „Zurückschlagen“ durch Überschieben einer Kappe von Drahtnetz über die Öffnung des Brenners.

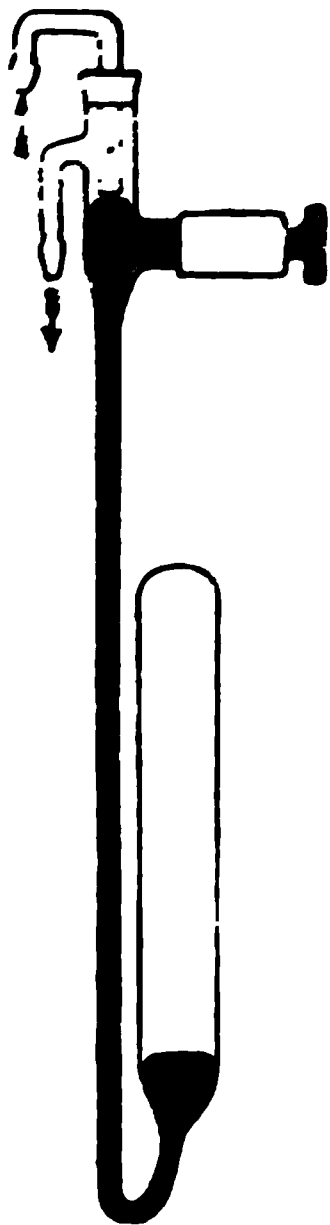


Fig. 40.

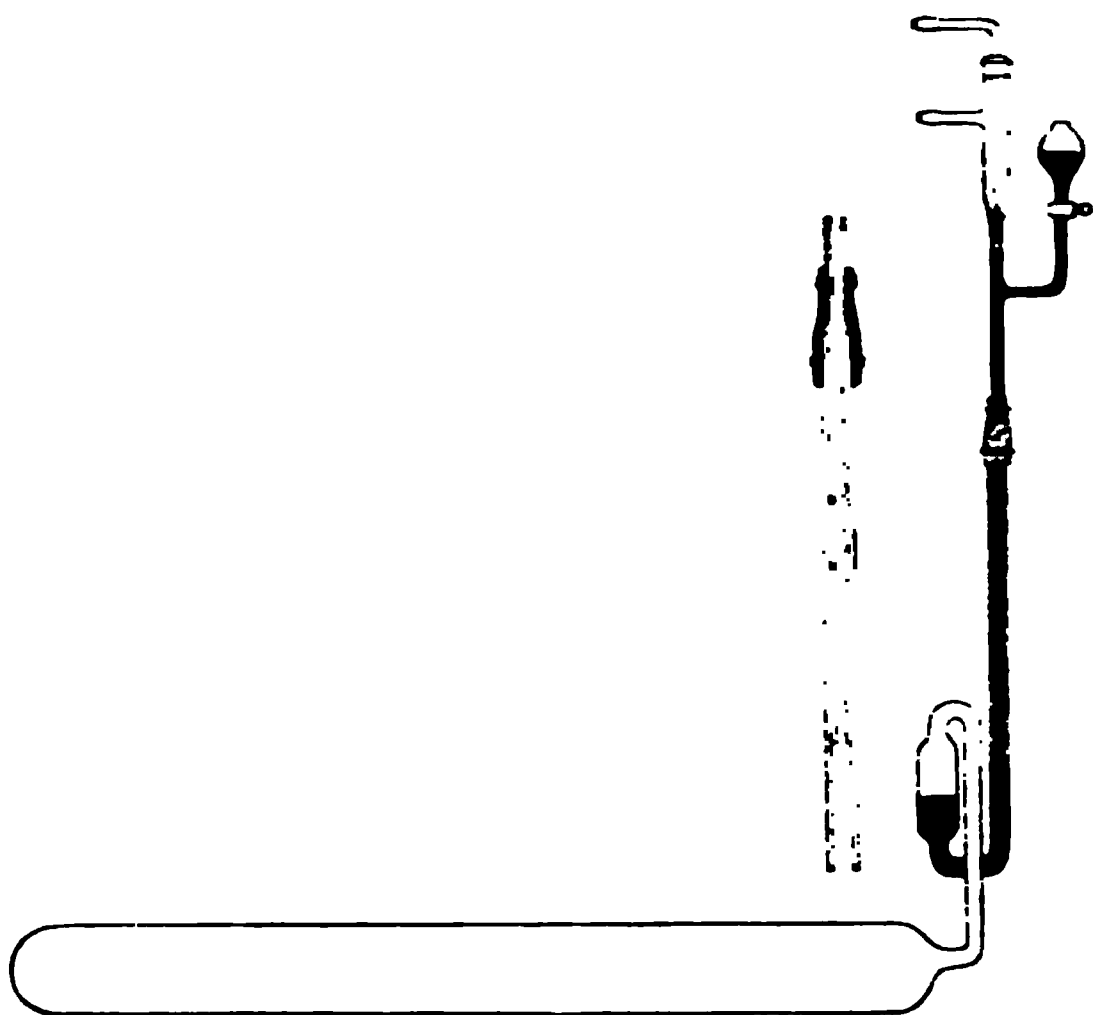


Fig. 41.

Um das völlige Verlöschen zu vermeiden, wenn der Regulator den Gasstrom abschliesst, ist es am einfachsten, in dem Zuflussrohr in der Nähe des seitlichen Stützens der *U*-Röhre eine kleine Öffnung anzubringen, die eben weit genug ist, um ein kleines Flämmchen zu speisen und beim Verschluss der unteren Öffnung das Brennen zu unterhalten. Etwas umständlicher, aber in viel bequemer regulierbarer Gestalt, erlangt man das gleiche, wenn man vor dem Zuflussrohr eine Röhre abzweigt, welche unmittelbar zum Brenner führt, und in diese Röhre einen Hahn (am einfachsten einen Gummischlauch mit Schraubenquetschhahn) einschaltet, durch welchen man die Grösse der Dauerflamme einzustellen vermag. Fig. 42 zeigt die Schaltung, *r* ist der Quetschhahn.

Die Grösse der Dauerflamme lässt sich bei Thermostaten, die längere Zeit in Betrieb bleiben sollen, etwas umständlicher, jedoch

viel reproduzierbarer, durch Einschalten von Glaskapillaren einstellen, deren Länge und Lumen durch Versuche leicht gefunden wird.

Gasregulatoren. Wegen des grossen Temperaturkoeffizienten und der geringen Wärmekapazität der Gase lassen sich Gasregulatoren sehr empfindlich machen. Indessen ist es zwecklos, die Empfindlichkeit sehr weit zu treiben, da die Änderungen des Barometerstandes Schwankungen der Temperatur bedingen, welche die

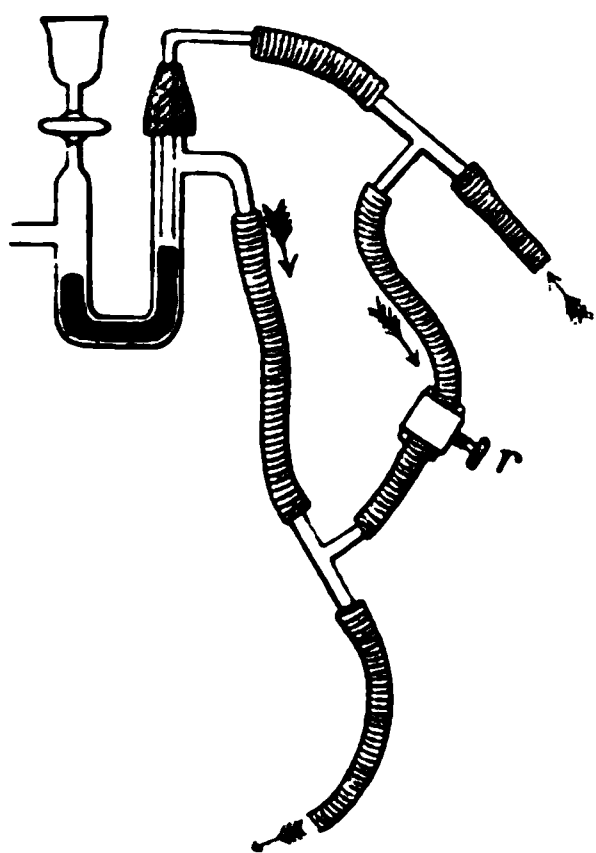


Fig. 42.

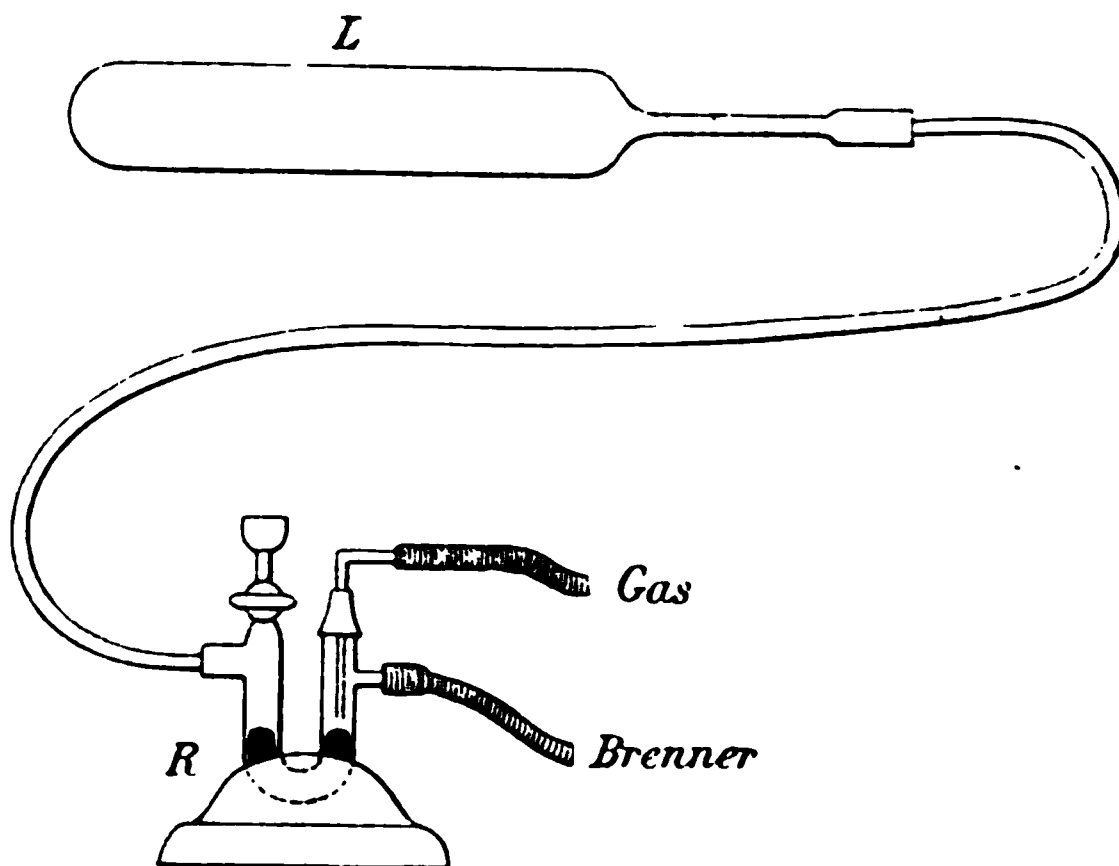


Fig. 43.

Fehler des Apparates bald überschreiten, da eine Änderung des Barometerstandes um 1 mm die Temperatur um etwa 0.4° verschiebt. Man wird deshalb Luftregulatoren nur für kürzer dauernde Versuche mit Erfolg verwenden.

Die Verbindung der drei Teile: Luftgefäss, Regulator und Brenner kann natürlich in mannigfaltigster gegenseitiger Stellung erfolgen; man wählt die für den vorliegenden Zweck bequemste, Fig. 43 zeigt eine mögliche Anordnung. Das möglichst länglich gestaltete und durch den ganzen regulierenden Raum gelegte Luftgefäss *L* ist durch eine Kapillare, am bequemsten von Blei, mit dem Regulator *R* verbunden, welcher in der Nähe des Brenners aufgestellt ist, durch welchen der fragliche Raum geheizt werden soll.

Dampfregulatoren. Da der Druck der gesättigten Dämpfe nur von der Temperatur und nicht vom Volum abhängt, so hat man bei Dampfthermostaten für gegebene Temperaturänderungen gegebene Änderungen in der Höhe der abschliessenden Quecksilbersäule, unabhängig von den übrigen Verhältnissen des Apparates. Dadurch wird bedingt, dass man den Dampfraum so klein machen

kann, wie man will, ohne an Empfindlichkeit zu verlieren, andererseits gewinnt man nicht durch Vergrößerung. Soll eine möglichst weitgehende Empfindlichkeit erzielt werden, so bleibt nur übrig, den Querschnitt der abschliessenden Quecksilbermasse zu vergrössern, damit eine geringere Bewegung derselben eine grössere Änderung im Gaszufluss bewirkt. Damit wachsen freilich auch die Anforderungen, welche an die Beschaffenheit und horizontale Stellung der Ausflussöffnung des Gaszuführungsrohres zu stellen sind. Eine Steigerung der Wirkung auf diesem Wege kommt indessen nur selten in Frage, weil der Regulator schon unter gewöhnlichen Verhältnissen sehr empfindlich ist, und andererseits auch die Änderungen des Barometerstandes bald grössere Schwankungen bedingen.

Das Prinzip dieser Apparate ist von Andreae¹⁾ angegeben worden, nach dessen Beobachtungen sie die Temperatur auf $0,04^{\circ}$

bis $0,05^{\circ}$ konstant halten. Die Zeichnung Fig. 44 ist ohne weiteres verständlich; die Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei der gewünschten Temperatur liegen muss, wird in den kurzen Schenkel gebracht und alsdann wird die Spitze abgeschmolzen. Bei der grossen Einfachheit der Vorrichtung wird man eine ganze Reihe von solchen Apparaten mit verschiedenen

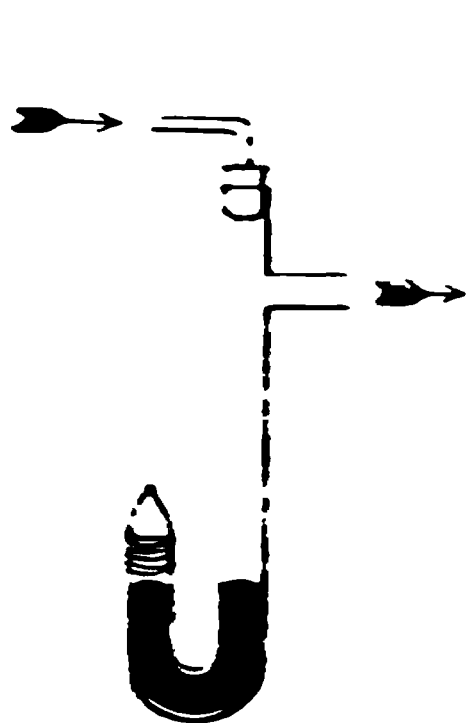


Fig. 44.

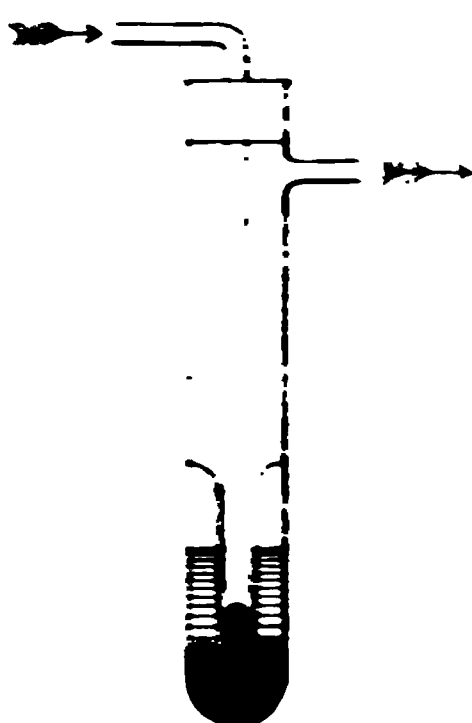


Fig. 45.

Flüssigkeiten vorrätig halten können.

Gedrungener und bequemere Formen erhält man, wenn man die beiden Schenkel in einander legt, wie in Fig. 45 angedeutet.

Neben seinen oben erwähnten Vorteilen hat der Dampfregulator in diesen einfachen Gestalten den Nachteil, dass auch das zum Abschluss dienende Quecksilber an der konstanten Temperatur Teil nehmen muss. Dies hat bis etwa 50° nicht viel zu sagen; darüber hinaus kommt aber die Verdampfung des Quecksilbers um so mehr in Frage, als seine Oberfläche dem beständigen Ströme des Leuchtgases ausgesetzt ist und der Quecksilberdampf durch den Brenner

¹⁾ Wied. Ann. 4, 614 1878.

sich der Luft des Arbeitsraumes mitteilt. Dieser Nachteil besteht bei Luftregulatoren nicht, da man das Quecksilber beliebig weit von dem erhitzten Gefäss anbringen kann. Will man diesen Nachteil vermeiden, so kann man die Form Fig. 46 anwenden, in welcher das Verbindungsrohr zwischen dem Dampfgefäss und dem Regulator aus starkwandigem Glasrohr von etwa 1 mm Weite hergestellt und mit der Flüssigkeit vollkommen gefüllt ist. Man kann dadurch den Regulator aus dem erhitzten Raume hinaus verlegen, und erlangt den oben erwähnten Vorteil des Luftregulatoren.

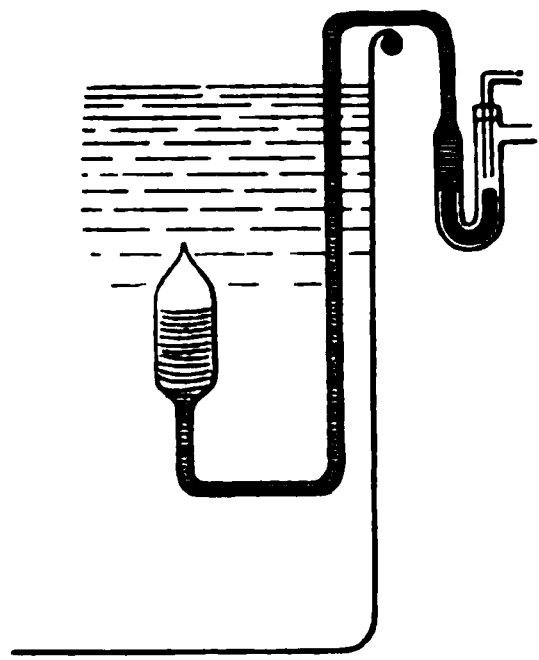


Fig. 46.

Von Benoit¹⁾ ist zwischen das Dampfgefäss und den Regulator ein längerer mit Quecksilber gefüllter Gummischlauch eingeschaltet worden, damit man durch Veränderung der Druckhöhe eine Änderung der Temperatur erzielen kann. Indessen ist diese Einrichtung nur für geringere Gebiete brauchbar, insbesondere wird bei geringen Drucken der Apparat weniger empfindlich, während bei grösseren die Empfindlichkeit allerdings zunimmt.

Flüssigkeitsregulatoren. Handelt es sich um langdauernde konstante Temperaturen, so haben Flüssigkeitsregulatoren vor den mit Gasen und Dämpfen bethätigten wegen der fast vollständigen Unabhängigkeit vom Barometerstande den Vorzug. Um eine genügende Empfindlichkeit zu erzielen, muss man ziemlich grosse Flüssigkeitsmengen anwenden, die des besseren Wärmeausgleiches wegen nicht in kugelförmigen, sondern in möglichst ausge dehnten röhrenförmigen eventuell zu einer flachen Spirale gewundenen Gefässen unterzubringen sind. Als Material für die Gefässwandungen nimmt man der besseren Leitfähigkeit wegen vorteilhaft Metall.

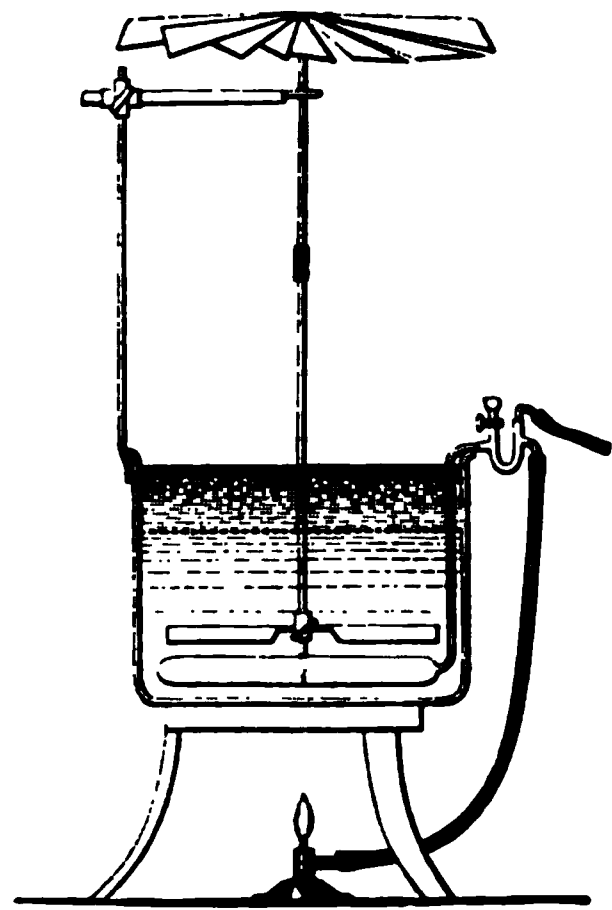


Fig. 47.

Die Gestalt und Anordnung, in welcher sie für viele Untersuchungen gedient haben, ist in beistehender Fig. 47 abgebildet.

Auf dem Boden des Wasserbades liegt das längliche Flüssigkeitsgefäss, dessen Hals sich längs der Gefässwand erhebt, und oben

¹⁾ Journ. de phys. 8, 346. 1879.

horizontal umgebogen ist. Die Verbindung des Halses mit dem Regulator geschieht falls es sich um Flüssigkeiten handelt, welche Gummi nicht angreifen, durch Zwischenlegung eines Stückchens Gummischlauch, wie in Fig. 38 angedeutet ist. Anderenfalls muss man sich durch Verlegen der Verbindungsstelle oder dadurch helfen, dass man den Apparat ganz aus Glas herstellt (Fig. 41 u. 40).

Von den verschiedenen Flüssigkeiten sind solche mit grosser Wärmeausdehnung und geringer Wärmekapazität und Kompressibilität am geeignetsten; man wendet Petroleum, Toluol, Chloroform an. Diese Flüssigkeiten haben allerdings bei längerem Gebrauch die Neigung zwischen Glas und Quecksilber „durchzukriechen“, so dass die Temperatur von Zeit zu Zeit nachreguliert werden muss. Quecksilber ist wegen seines grossen Gewichtes unbequem, wenn man empfindliche Regulatoren, welche daher grosse Flüssigkeitsmengen enthalten, herstellen will; dagegen fällt seine gute Wärmeleitung und sein hoher Siedepunkt günstig ins Gewicht. Wasser ist eine sehr unzweckmässige Flüssigkeit, namentlich bei niedrigeren Temperaturen, da seine Wärmeausdehnung nur gering ist. Salzlösungen haben gegenüber dem Wasser den Vorzug, sich namentlich bei niedrigen Temperaturen viel stärker und im ganzen viel

gleichförmiger auszudehnen, als Wasser. Man wendet Lösungen zerfliesslicher Salze an, z. B. eine 10—20 % Chlorcalciumlösung.

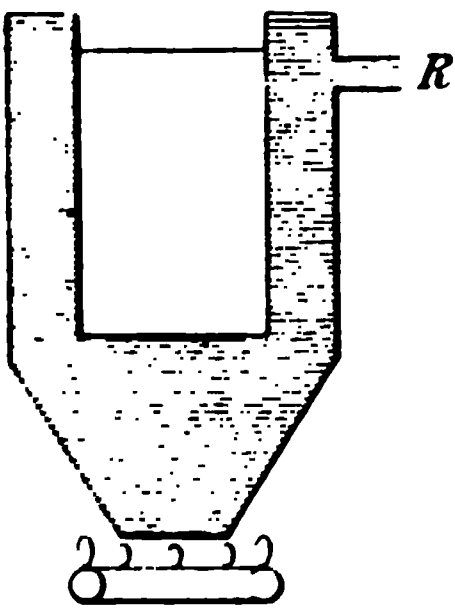


Fig. 48.

Eine originelle Gestalt hat d'Arsonval den Flüssigkeitsthermostaten gegeben (Fig. 48), indem er die regulierende Flüssigkeit gleichzeitig als Heizbad verwendete, und so eine grosse Empfindlichkeit erzielte. Durch zwei in einander gesetzte Cylinder ist ein ringförmiger Raum abgeschlossen, welcher mit Flüssigkeit vollständig gefüllt ist; diese Flüssigkeit wirkt durch ihre Volumänderung auf den bei *R* angebrachten Regulator.

Durch die grosse Menge der regulierenden Flüssigkeit und den Umstand, dass die Heizflammen unmittelbar auf diese, und nicht erst durch Vermittelung eines Bades wirken, ist die Anordnung sehr empfindlich. Die grosse Empfindlichkeit ist indessen teilweise illusorisch, da Ungleichförmigkeit in der Temperaturverteilung bei der grossen Wassermasse, welche nicht mechanisch durchgemischt werden kann, sich gar nicht vermeiden lässt. Auch ist der hohe Preis des Apparates, welcher aus starkem Kupfer hergestellt werden

muss, damit nicht kleine Durchbiegungen der Wände die Regulierung vereiteln, sowie seine geringe Anpassungsfähigkeit an die mannigfaltigen Formen des Bedürfnisses offenbar ein Hindernis für seine Verbreitung gewesen.

Thermostaten mit festen Körpern. Feste Körper haben neben den Nachteilen geringer Ausdehnungsverschiedenheit den Vorteil, dass sie für höhere Temperaturen brauchbar sind und dass die Bewegung sich auf mechanischem Wege um ein Vielfaches vergrößern lässt¹⁾. Man wird daher aus ihnen wesentlich Thermostaten von geringerer Empfindlichkeit für höhere Temperaturen konstruieren.

Ein derartiger Regulator ist von v. Babo²⁾ angegeben worden, um die Temperatur in einem Röhrenofen innerhalb einiger Grade konstant zu erhalten. Doch scheint er nicht viel in Gebrauch gekommen zu sein. Eine sehr einfache Form, die für den gedachten Zweck gut anwendbar ist, findet sich beistehend abgebildet (Fig. 49). Der

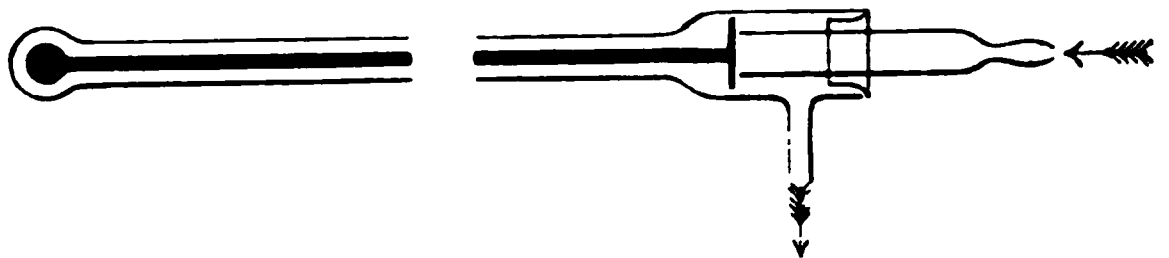


Fig. 49.

Regulator besteht aus einer 5 mm dicken Glasröhre von der Länge des Ofens, welche an einem Ende eine Erweiterung mit seitlichem Stutzen trägt. In die Erweiterung ist das ziemlich weite, an der Mündung eben abgeschliffene Gaszuflussrohr verschiebbar angebracht. Der regulierende Teil besteht aus einem Zinkdraht, welcher am hinteren Ende der Glasröhre durch etwas Gips befestigt ist, und vorn eine eben abgedrehte Metallplatte trägt, die der Mündung des Gaszuflussrohres nahe gegenüber steht. Die Regulierung erfolgt dadurch, dass das Zink sich viel stärker ausdehnt, als das Glas, und daher bei steigender Temperatur die Platte sich der Mündung des Zuflussrohres nähert, und den Gaszufluss vermindert, und umgekehrt. Für rohe Regulierungen von $\pm 5^\circ$ ist der Apparat ganz brauchbar, und empfiehlt sich durch die Einfachheit seiner Herstellung und Wartung.

¹⁾ Denselben Vorteil gewähren dünnwandige, gekrümmte, ganz mit Flüssigkeit gefüllte Metallröhren von ovalem Querschnitt, wie solche zu Federmanometern verwendet werden: bei Temperaturerhöhung verringert sich die Krümmung, bei Temperaturerniedrigung umgekehrt. Leider sind derartige Röhren nur schwierig im Handel zu haben, trotzdem bereits medizinische Thermometer nach diesem Prinzip gebaut werden, z. B. von Loewe in Zittau.

²⁾ Berl. Ber. 13, 1222. (1880).

Bei dem von Bodenstein¹⁾ nach dem Vorgang von L. Meyer konstruierten Thermostaten wird der Unterschied der Ausdehnungen eines Porzellanstabes und der gusseisernen Wand des Thermostatentopfes durch einen ungleicharmigen Hebel auf den 25fachen Betrag vergrössert. Die Bewegung des Endes des langen Hebelarmes wirkt auf einen Regulator, welcher nach dem Prinzip der umgekehrten hydraulischen Pumpe konstruiert ist: die Verschiebung eines Schwimmers im weiteren der zwei kommunizierenden mit Quecksilber gefüllten Röhren bewirkt eine etwa 10 mal so grosse Verschiebung des Quecksilberniveau's im engeren Rohr. In letzterem befindet sich die Mündung des Gasleitungsrohres, welche durch die Bewegung des Quecksilbers geschlossen oder geöffnet wird. Dieser Regulator hat sich im Verein mit dem später zu beschreibenden Bleibad bis ca. 600° gut bewährt (Schwankungen weniger als 1°). Ganz geeignet zur Konstruktion von Thermoregulatoren dürften Spiralen aus einem aus zwei Metallen von möglichst verschiedenem Ausdehnungskoeffizienten (Stahl oder Nickel mit Messing) zusammengewalztem oder gelötetem Bande sein. Die gewöhnlich gewählte Schneckenform ist dafür nicht so zweckmässig, wie die Schraubenform, denn die Änderung der Krümmung durch die Temperatur ist der vorhandenen Krümmung proportional, woraus sich unmittelbar ergibt, dass man das Band am besten in Gestalt einer ziemlich engen (1—2 cm) Schraube aufwickelt. Bisher dienen solche Spiralen nur für ganz grobe Wirkungen, indem man sie als Sicherung beim zufälligen Auslöschen von Gasflammen anwendet.

Eine Verwertung der Spiralen zu feineren Zwecken ist wahrscheinlich ganz gut auszuführen, insbesondere, wenn man sie nicht mit mechanisch, sondern mit elektromagnetisch bethätigten Regulatoren verbindet²⁾.

Elektromagnetische Regulatoren. Jeder der vorbeschriebenen Regulatoren kann naturgemäss dazu verwendet werden, einen elektrischen Kontakt zu schliessen und zu öffnen, durch welchen ein Elektromagnet bethätigt wird, der den Gaszufluss abschliesst oder öffnet. Die einfachste derartige Konstruktion ist die eines grossen, oben offenen Quecksilber-Thermometers, Fig 50, in welches ein Platindraht bis zu der Stelle hineinragt, welche das Quecksilber bei der gewünschten Temperatur einnimmt. Ein zweiter Platindraht ist durch das Thermometergefäss geführt, und zwischen beide wird

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 30, 113. (1899)

²⁾ Vergl. z. B. Gumlich, Zeitschr. f. Instrum. 18, 317 (1898).

die Batterie B und der Elektromagnet E geschaltet, dessen Thätigkeit den Gasstrom regelt. So kann man z. B. den Anker des Elektromagnets, wenn er angezogen ist, einen Hahn schliessen oder einen Gummischlauch zusammendrücken lassen u. s. w. Der wesentliche Vorzug der elektromagnetischen Regulierung besteht darin, dass das Regulatorrohr viel enger, also die Regulierung unter sonst gleichen Umständen viel empfindlicher gemacht werden kann als bei Gasregulatoren. Die Dimensionen sind ferner unabhängig vom erforderlichen Gasstrom, ein Umstand, der besonders bei sehr grossen Thermostaten und bei hohen Temperaturen günstig ins Gewicht fällt. Über eine praktisch ausgeführte Form vergl. Dolezalek, Zeitschr. physik. Chem. 26, 326, 1897.

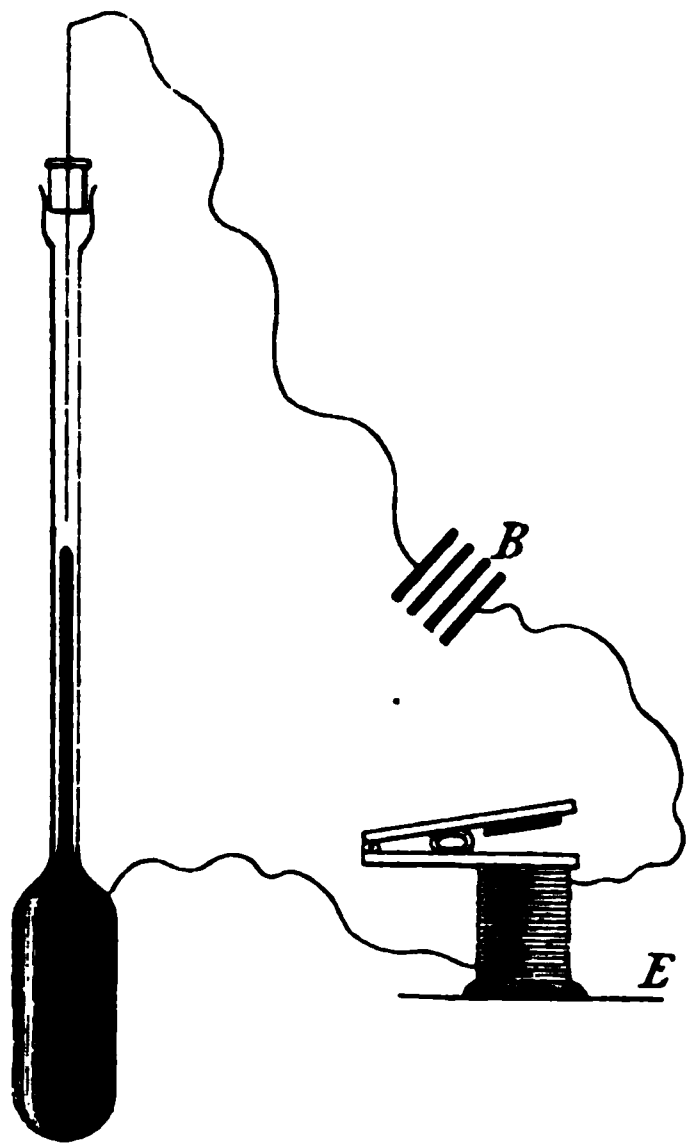


Fig. 50.

Der wesentlichste Übelstand dieser einfachen Regulatoren besteht in der raschen Verschmierung der Quecksilber-Kuppe durch den Öffnungsfunken, und in dem relativ grossen Stromverbrauch. Ersterer Übelstand wird durch Einschalten eines Relais, durch Überschichten des Quecksilbers mit reinem Petroleum oder Alkohol verringert. Der zweite Übelstand ist ausserdem in der nachstehend skizzierten Anordnung vermieden (Fig. 51).

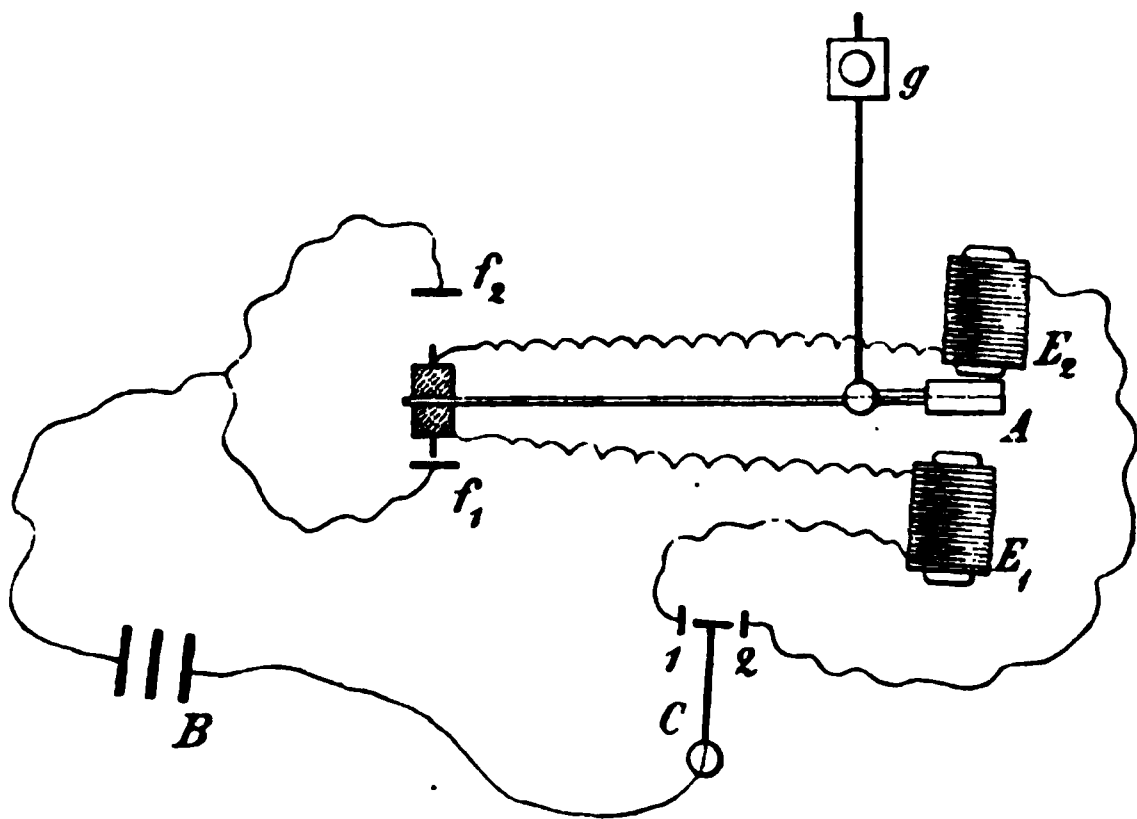


Fig. 51.

Der Apparat ist so konstruiert, dass das jedesmalige Verkleinern oder Vergrössern der Flamme nur einen einmaligen kurzen Stromschluss verlangt, was nach dem Prinzip der Selbstunterbrechung in

mancherlei Gestalt ausführbar ist. Die Batterie B sendet ihren Strom einerseits zu dem beweglichen Kontakt, welcher durch die Wirkung der Wärme zwischen den beiden Punkten 1 und 2, die beliebig nahe bei einander liegen können, derart bethätigt wird, dass er sich bei der Abkühlung nach 1, bei der Erwärmung nach 2 biegt. Legt er sich an 1, so geht der Strom durch den Elektromagnet E_1 , der um d drehbare Anker wird angezogen. Hierdurch legt sich das Gewicht g nach rechts über, der federnde Kontakt f_1 öffnet sich und der Strom ist unterbrochen. Durch diese Bewegung ist mittelst irgend einer Vorrichtung (Drehen eines Hahnes, Lüften eines Verschlussstückes u. s. w.) der Gasstrom verstärkt worden. Die eintretende Temperaturerhöhung treibt c nach 2; im Augenblick der Berührung ist wieder der Strom über E_2 und f_2 geschlossen, der Hebel Adg legt sich auf die andere Seite, schwächt den Gasstrom und öffnet den Kontakt bei f_2 , bis wiederum c nach 1 gelangt, und das Spiel von neuem anfängt. Damit der Hebel in seinen beiden Lagen verbleibt, auch wenn die Elektromagneten nicht wirksam sind, ist das Gewicht g so angeordnet, dass es der mittleren Stellung des Hebels gerade über der Drehungsachse d liegt und sowohl die rechte wie die linke Lage desselben stabil macht.

Zur Bethätigung des Kontakts c ist vermutlich eine Messingstahl-Spirale (S. 94) gut geeignet. Oder man benutzt ein U-Rohr mit Quecksiber, welches in bekannter Weise mit einem Flüssigkeitsgefäß (S. 88) verbunden ist und die Kontakte in Form von Platindrähten enthält. Da die Entfernung zwischen 1 und 2 sehr klein genommen werden kann, so kann der Apparat sehr empfindlich gemacht werden.

Temperaturen unter Zimmertemperatur. Sämtliche bisher beschriebenen selbstthätigen Regulatoren geben die überschüssige Wärme an die Umgebung ab, sind also nur für Temperaturen über der Zimmertemperatur zu gebrauchen. Um sie für niedrigere Temperaturen verwendbar zu machen, kühlt man das Bad dauernd durch einen Strom Leitungswasser, entweder indem man das Wasser eine auf den Boden des Bades gelegte Bleirohrspirale durchfließen lässt, oder falls die Badflüssigkeit aus Wasser besteht, einfach indem man das Leitungswasser zufließen und den Überschuss durch einen Überlauf abfließen lässt. Die Mündung des Zuflussrohres muss sich in der Nähe des Rührwerkes befinden. Durch passende Regulierung des Kaltwasserstroms und der Gasheizung kann man den Verbrauch von Wasser und Gas auf ein

Minimum beschränken. Für Temperaturen herunter bis 0° wird der Wasserstrom durch Eis vorgekühlt.

Ebenfalls zum Konstanthalten von Temperaturen unter der des Zimmers dient der Kaltwasserregulator von Foote (Zeitschr. f. physik. Chem. 1900. 33, 740). Er reguliert die Wärmeabfuhr (bewirkt durch kaltes Wasser), während die Wärmezufuhr auf Kosten der höheren Temperatur des Zimmers erfolgt (Fig. 52).

Die in *a* befindliche Flüssigkeit dehnt sich beim Überschreiten der gewünschten Temperatur aus und verschliesst durch das in *c* befindliche Quecksilber die Mündung *d* des Abflussrohres *d—f*. Das aus *h* in langsamem Strom fließende kalte Wasser nimmt durch *g* seinen Weg in das Badwasser. Sinkt die Temperatur, so wird *d* geöffnet und das Wasser fließt durch *f* ausserhalb des Thermostaten ab.

Das Bad. Die vorbesprochenen Regulier-
vorrichtungen sind in dem Raum anzubringen, welcher auf konstanter Temperatur erhalten werden soll. Dieser Raum kann ein Luft- oder Flüssigkeitsbad sein. Ersteres ist für unsere Zwecke nach Möglichkeit auszuschliessen, da in einem Luftbade Körper von anderer Temperatur nur äusserst langsam die Temperatur der Umgebung annehmen. Von Flüssigkeiten ist zunächst Wasser zu benutzen, wo es irgend angeht. Für Temperaturen unter Null setzt man dem Wasser Salze oder besser Alkohol zu, um das Gefrieren zu verhindern. Oberhalb 50° wird die Verdunstung des Wassers störend; man kann sich durch eine dünne darüber gegossene Schicht Paraffinöl ausserordentlich einschränken. Kommt es auf unveränderten Wasserstand an, so bedient man sich einer hinreichend grossen Mariotteschen Flasche zur Ergänzung des Abganges.

Oberhalb 90° setzt man dem Wasser Salze zu. Eine konzentrierte Chlorcalciumlösung kann z. B. noch bis ca. 150° gebraucht werden. Bis etwa 200° dient Paraffinöl, bis 300° hochschmelzendes Paraffin oder Palmin (ein Speisefett). Für noch höhere Temperaturen sind Bäder aus geschmolzenem Kali-Natronsalpeter, oder Blei verwendet worden; ersteres ist bis 600° , letzteres wohl noch viel

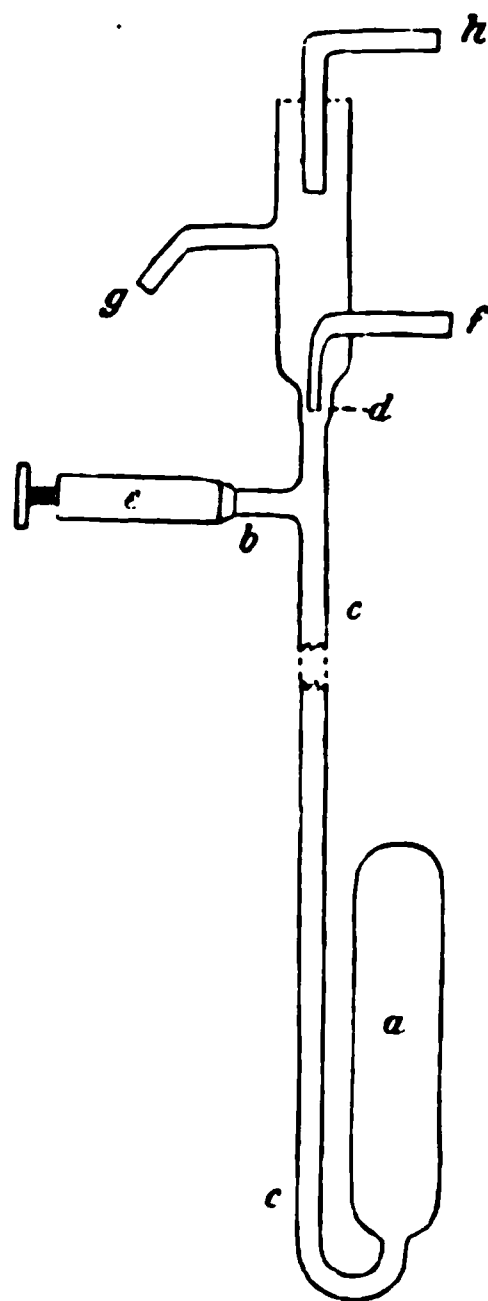


Fig. 52.

weiter hinauf brauchbar, muss aber (durch einen langsamen Strom Leuchtgas) vor Oxydation geschützt werden¹⁾.

Die Badflüssigkeiten befinden sich in Gefässen, deren Material je nach der Temperatur und den speziellen Versuchsbedingungen verschieden ist. Für die meisten Zwecke sind emaillierte Eisengefässe sehr brauchbar, für höhere Temperaturen gusseiserne oder Porzellan-gefässe. Gefässe aus schwer schmelzbarem Glase können bis ca. 500° hinauf verwendet werden. Bei Metallgefässen ist es ratsam, die direkt von den Flammengasen getroffenen Stellen durch ein Pflaster von dünnem Asbestpapier vor frühzeitiger Korrosion zu schützen.

Ein guter Wärmeschutz gegen die Umgebung ist wesentlich für Heizgasersparnis und Verringerung der Temperaturschwankungen. Man erreicht ihn durch Umhüllen des Bades mit Filz, oder durch Umgeben mit einem etwas weiteren Mantel aus Blech, wodurch die Flammengase nicht nur den Boden, sondern auch die Seiten des Badgefässes umspülen. Bei Thermostaten für höhere Temperaturen wählt man als Material für die äusserste Hülle Weissblech oder Aluminiumblech wegen ihrer geringen Ausstrahlung. Eine sehr vollkommene Wärmeisolation geben sog. Dewarsche Gefässe, die jetzt für die Konservierung flüssiger Luft im Handel zu haben sind. Die Heizung der Badflüssigkeit muss dann auf elektrischem Wege erfolgen.

Das Rührwerk. Durch die einseitige Wirkung der Wärmequelle und der abkühlenden Einflüsse bilden sich in jedem Thermostaten örtliche Temperaturverschiedenheiten aus, welche durch mechanische Vermischung des Bades beseitigt werden müssen, wenn die Gleichheit und Beständigkeit der Temperatur gesichert werden soll.

Aus naheliegenden Gründen wird man Rührwerke mit Drehung solchen mit Hinundwiedergang vorziehen. Auf dem Boden des Bades sind daher Rührarme anzubringen, welche um eine senkrecht stehende Achse gedreht werden. Die Arme tragen schräge Flügel; sie wirken besser, wenn die niedrigere Kante vorangeht, das Wasser also nach oben getrieben wird, als umgekehrt.

Je kürzer die Flügel sind, um so rascher muss die Schraube rotieren. Schliesst man die Schraube in ein etwas weiteres Rohr ein, welches fast vom Boden bis zum Flüssigkeitsspiegel reicht, so wird ständig die Badflüssigkeit an dem einen Ende des Rohres angesaugt und aus dem andern herausgestossen, wodurch ein sehr

¹⁾ Vergl. Bodenstein, Zetschr. physik. Chem. 30, 113 (1899).

energisches Vermischen des Thermostateninhalts bewirkt wird. Denselben Zweck erfüllen die Fig. 53 und 54 abgebildeten Rührer, die

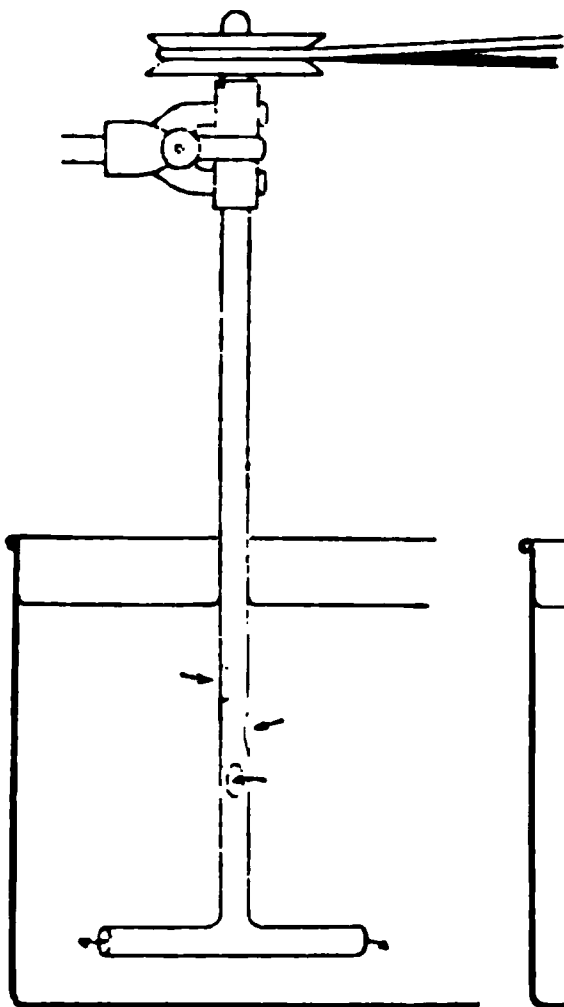


Fig. 53.

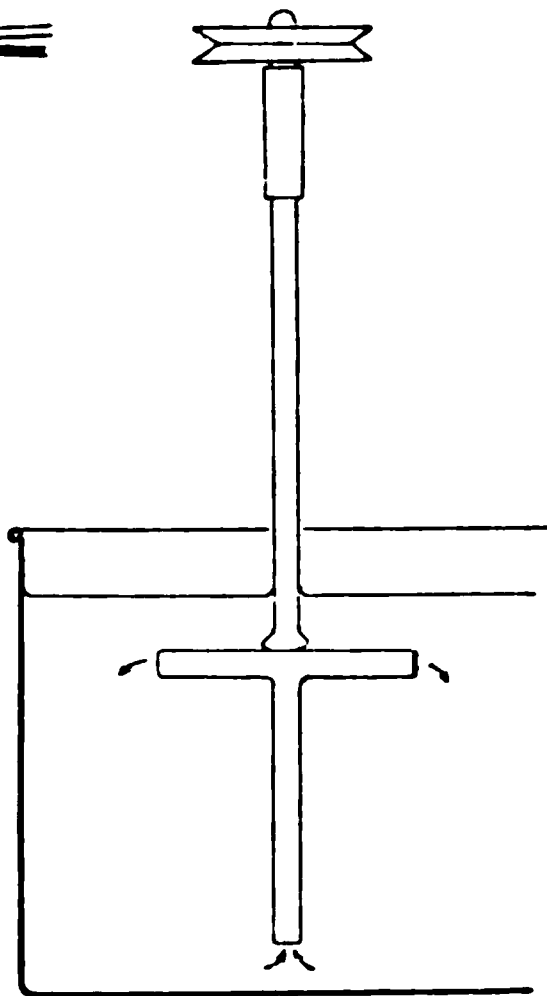


Fig. 54.

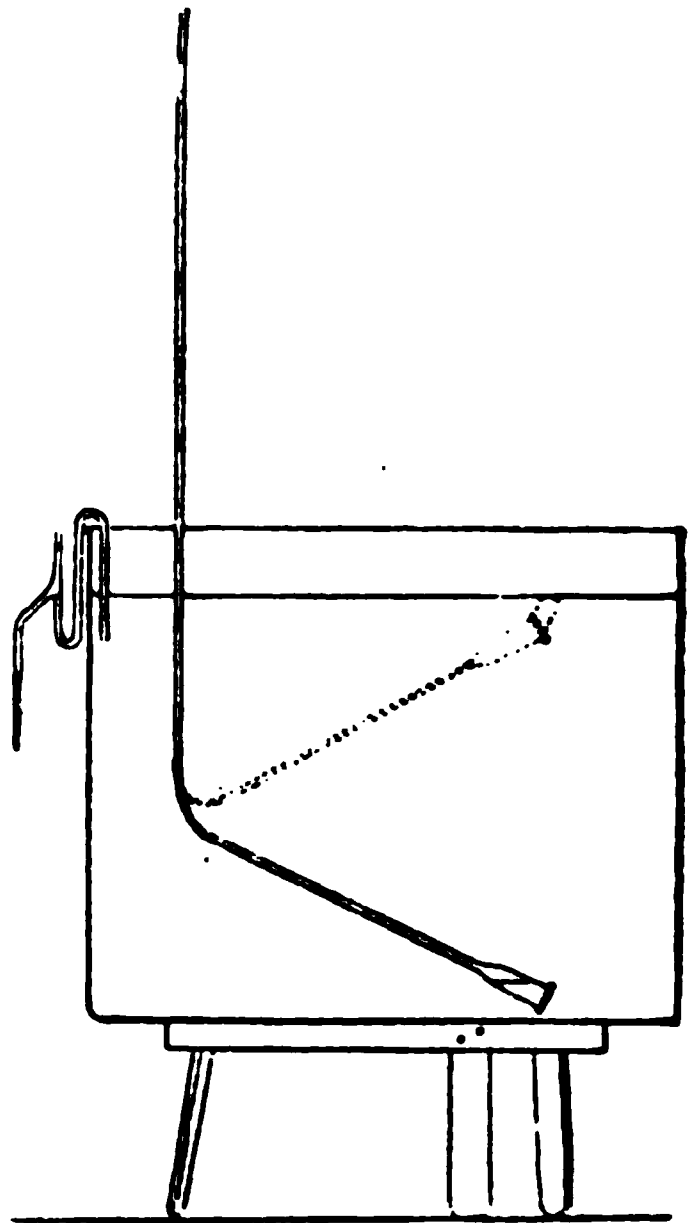


Fig. 55.

man sich leicht selbst anfertigen kann. Besonders wirksam sind alle derartigen Rührer, wenn ihre Rotationsachse nicht genau senkrecht ist.

Eine sehr einfache Art des Rührens ist schliesslich die durch einen Luftstrom. Man leitet Luft in grossen Blasen durch die zu bewegendende Flüssigkeitsmasse und erzielt so eine recht wirksame Durchmischung. Den Luftstrom entnimmt man, wenn eine Anlage für komprimierte Luft nicht vorhanden ist, am bequemsten einem Wassertrommelgebläse. Es liegt in der Natur der Sache, dass bei höheren Temperaturen wegen der starken Verdampfung dieses Verfahren weniger anwendbar ist als bei niederen.

Für Temperaturen unter der des Zimmers dient der in Fig. (55) abgebildete Rührer, der gleichzeitig das erforderliche kalte Wasser zuleitet. Ein langstieliger Glastrichter ist durch ein Gummirohr beweglich an ein Glasrohr angebracht, durch welches ein Luftstrom, unterbrochen durch Wassertropfen tritt¹⁾. Sobald sich im Trichter

1) Über die Erzeugung desselben vergl. das Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen.

eine genügende Menge Luft angesammelt hat, wird der Trichter gehoben und die Luft entweicht in Gestalt einer grossen Blase. Diese Art von Durchrührung ist wirksamer, als das einfache Durchleiten von Luft.

Kleine Motoren. Zur Bethätigung des Rührwerks, sowie für viele andere Zwecke sind im Laboratorium Motoren erwünscht, bei denen es häufig weniger auf erhebliche Arbeitsleistung, als auf andauernde Thätigkeit ankommt.

Die einfachste Vorrichtung zum Betreiben eines Rührers ist die in Fig. 47 abgebildete Windmühle, welche man unmittelbar auf die Achse des Rührers setzt und durch den aufsteigenden Luftzug eines darunter gesetzten Flämmchens betreibt. Man stellt sie aus Draht und steifem Papier, dünnem Aluminiumblech oder Glimmer her und giebt ihr einen Durchmesser von 40 bis 50 cm. Eine solche Mühle kann allerdings nur wenig Arbeit leisten und es ist daher sehr wichtig die Achse möglichst senkrecht zu stellen und für eine leichte Drehung derselben durch eine metallene Spitze in einem Achathütchen als Lager Sorge zu tragen. Doch gelangt man bei einiger Sorgfalt bald dahin, sie in regelmässigen Betrieb zu bringen und darin zu erhalten.

Grössere Leistung liefern Gewichts-, Wasser-, Heissluft-, und elektromagnetische Motoren.

Einen sehr einfachen mechanischen Motor erhält man durch Benutzung des Gehwerkes einer ausser Kurs gesetzten, möglichst starken Wanduhr, indem man an die verlängerte Achse des Steigrades eine Kurbel oder ein Excenter befestigt. Um die für einen langsamen Gang erforderliche Hemmung zu erzielen, kann man mit der Kurbel eine Stange verbinden, mittelst deren ein Kolben in einem Cylinder auf und ab bewegt wird; der Kolben schliesst nicht vollständig und in den Cylinder wird Glycerin oder schwerflüssiges Öl gegossen. Da durch die Kurbel die Kolbenstange hin und her geneigt wird, so macht man den Cylinder um eine der Kurbelachse parallele Achse beweglich. Bei der Bewegung der Kurbel und sonach des Kolbens muss das Öl abwechselnd über und unter den Kolben treten und man ermittelt leicht die Verhältnisse zwischen Kolbenspielraum, Hubhöhe und Zähigkeit der Füllung, welche die gewünschte Geschwindigkeit ergeben. Die erzielte Bewegung ist keine gleichförmige, sondern (in den beiden toten Punkten des Kolbens) eine ruckweise, was für viele Zwecke, insbesondere Umrühren bei thermochemischen Arbeiten ein Vorteil ist.

Für nicht allzugrosse Arbeitsleistungen dienen Turbinen, wie

sie in bequem aufstellbarer Form u. a. von Raabe konstruiert und in den meisten Apparatenhandlungen für 10 bis 12 Mk. käuflich sind. Die Turbine besteht aus einem in einem Gehäuse untergebrachten Schaufelrade, welches durch einen Wasserstrahl angetrieben wird; ausserhalb des Gehäuses ist an der Achse eine Schnurrolle angebracht, von welcher mittelst einer übergelegten Schnur ohne Ende der Antrieb übertragen wird. Man wählt eine recht weiche Schnur, um möglichst wenig Arbeit zu verlieren und sorgt für irgend eine einfache Vorrichtung zum Nachspannen.

Für mancherlei Zwecke verwendbar sind kleine Heissluftmotoren, welche von Heinrici in Zwickau für etwa 40 Mk. geliefert werden und mittelst eines kleinen Flämmchens in andauerndem Betrieb erhalten werden können. Sie drehen sich drei bis fünf Mal in der Sekunde und geben bei der erforderlichen Umsetzung auf langsameres Tempo genügend Arbeit ab, um kleinere Rührwellen u. dergl. in Betrieb zu halten.

Sehr brauchbar und manigfaltig in ihren Anwendungen sind endlich elektromagnetische Motoren, wie sie für verschiedene Arbeitsleistung und verschiedene Betriebsspannung u. a. von Heinrici, Siemens u. Halske, der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft, Belle in Aachen u. a. zum Preise von etwa 40 Mark aufwärts in den Handel gebracht werden. Sollen die Motoren für Dauerbetrieb dienen, so müssen sie eine zuverlässige Schmiervorrichtung besitzen. Bei Motoren für kleine Arbeitsleistung sehe man darauf, dass der Anker mit möglichst wenig Reibung beweglich ist, da anderenfalls auf die Überwindung dieser Reibung ein allzugrosser Bruchteil der elektrischen Energie verbraucht wird. Eine Vorrichtung um die Bürsten drehen und nachstellen zu können ist sehr bequem, ebenso angenehm ist es besonders bei Motoren mit Doppel-T-Anker, wenn Bürsten und Kommutator leicht auswechselbar sind, denn ein hoher Nutzeffekt kann bei kleinen Motoren meist nur auf Kosten einer relativ raschen Abnutzung von Kommutator und Bürsten erzielt werden. Hat man den Anschluss an eine elektrische Centrale, so lassen sich solche Motoren mit grosser Bequemlichkeit in Betrieb setzen. In vielen Fällen wird es zweckmässiger sein, sie unmittelbar durch Akkumulatoren zu bethätigen, wodurch man unabhängiger von vorhandenen Leitungen wird. Der Betrieb mit gewöhnlichen galvanischen Elementen ist dagegen überaus umständlich und kostspielig.

Sechstes Kapitel

Glasblasen.

Allgemeines. Für den Physikochemiker, dessen Apparate häufig erst während der Arbeit ihre geeignete Form annehmen, ist der Besitz einiger Fertigkeit im Glasblasen unentbehrlich. Die wichtigsten Handgriffe dabei seien daher kurz mitgeteilt.

Als Brenner dient wohl überall die Leuchtgas-Gebläselampe, die man in geeigneten Formen im Handel findet. Sie soll eine Verschiebung des inneren Luft- und des äusseren Gasrohres gegen einander in ihrer gemeinsamen Längsachse gestatten; fallen die Mündungen beider Röhren nahe zusammen, so erhält man eine spitze Flamme, wird die äussere Röhre verlängert (oder die innere zurückgezogen), so entsteht eine breitere Brauseflamme. Man benutzt je nach der Grösse des zu erhitzenden Stückes die eine oder die andere. Für die Bearbeitung schwer schmelzbaren Glases lässt sich die Temperatur sehr durch eine grosse Holzkohle oder einen Ziegelstein am besten aus Chamotte steigern, die man hinter die Flamme bringt.

Den Luftstrom erzeugt man entweder durch einen Blasebalg mit Fussbetrieb oder ein Wassertrommelgebläse. Ersterer pflegt unter dem Blasetisch ständig angebracht zu sein.

Wo kein Gas vorhanden ist, kann man sich einer Weingeistlampe mit breitem Docht bedienen. Als Brennmaterial kann auch sehr gut Gasolin (leichtflüchtiges Petroleum) verwendet werden.

Das Glas wird fast ausschliesslich in Form von Röhren verwendet, von denen man sich einen geeigneten Vorrat beschafft. Sie müssen beim Aufbewahren flach aufliegen, da sie beim Hohlliegen auf die Dauer krumm werden. In Deutschland kommt fast ausschliesslich Kali-Natronglas zur Verwendung; auf dieses beziehen sich die weiteren Ausführungen. Man beachte, dass Glassorten von verschiedener Zusammensetzung sich nur schwierig verbinden lassen. Man beziehe daher seinen Vorrat an Glasröhren stets von ein und derselben Firma.

Alles Glas muss langsam angewärmt werden, um so langsamer und vorsichtiger, je weiter und namentlich je dickwandiger das Stück ist. Man benutzt zuerst die nicht angeblasene, russende Flamme und entfernt von Zeit zu Zeit das Glas auf einige Augenblicke aus derselben, um dem Temperatúrausgleich Zeit zu gewähren. Beim Erwärmen am Ende springen Röhren weit leichter, als wenn sie entfernt

vom Ende erhitzt werden. Beim Anwärmen, sowie später beim Erweichen ist das Arbeitsstück regelmässig und ununterbrochen in der Flamme zu bewegen, damit keine zu erheblichen Temperaturgefälle und damit verbundene Spannungen eintreten können. Röhren werden z. B. andauernd gedreht. Die Gefahr des Springens ist vorüber, sobald die gelbe Flammenfärbung eintritt.

Ist das Stück fertig, so muss man, nachdem es aus der Flamme entfernt ist, nochmals hineinblasen, damit es im Augenblick des Festwerdens einen Überdruck von innen hat. Ein so behandeltes Stück springt später viel weniger leicht, als eines, das seine letzte Form durch die freiwillige Gestaltänderung infolge der Oberflächenspannung und Schwere in der Flamme erhalten hat. Um bequem blasen zu können, bringt man, wenn es irgend angeht, an dem Stück einen längeren Gummischlauch an, den man in den Mund nimmt. Um Wasserdampf resp. Speichel abzuhalten, schaltet man in den Gummischlauch ein Glasröhrchen mit Chlorcalcium und Verbandwatte ein.

Ist das fertige Stück aus Einzelteilen zusammengeblasen, so müssen die Verbindungsstellen gut gekühlt werden. Dazu dient die allmählich kleiner gemachte russende Gebläseflamme, oder, wenn Reduktionswirkungen zu befürchten sind, der heisse Luftstrom, welcher von einem Bunsenbrenner kommt. Die Kühlung muss um so langsamer vorgenommen werden, je verschiedener die Glasstärken der zusammengefügtten Stücke sind.

Alle zu bearbeitenden Glasstücke müssen vollkommen trocken und staubfrei sein. Für den Anfänger wichtig ist die Regel, dass er sich stets vorher genau überlegt, in welcher Reihenfolge er etwas vornehmen will, und dass er alle eventuell erforderlichen Werkzeuge zur Hand hat, denn das Anfertigen eines Stückes muss in einem Zuge gehen.

Als einfachste Übung ist dem Anfänger das Blasen einer Kugel in der Mitte eines Rohres zu empfehlen. Das vollständige Beherrschen der hierzu erforderlichen Operationen: Abschneiden einer passenden Röhre, Ausziehen der Röhre an zwei Stellen, Schliessen der einen Verengung und Blasen der Kugel bildet die Grundlage der gesamten Gasblasekunst.

Röhren schneiden. Röhren bis 8 mm weit werden zerschnitten, indem man sie mit dem Glasmesser an der beabsichtigten Stelle spaltet und sie dann so in beide Hände nimmt, dass die zusammentreffenden Daumen dem Spalt gegenüber liegen. Ein kurzes, kräftiges Durchbiegen unter gleichzeitigem Auseinanderziehen, bringt

dann eine ebene Trennung hervor. (Sehr dünnwandige Röhren können auf diese Art nicht zerschnitten werden.) Als Glasmesser dient am besten eine dreikantige Feile (man kann eine stumpf gewordene benutzen), deren Zähne man völlig abschleift, so dass die Kanten scharfe, geradlinige Schneiden bilden, und die man darauf möglichst weit härtet. Die im Handel erhältlichen stählernen, dreikantigen „Metallschaber“ eignen sich vorzüglich zu Glasmessern. Solche Glasmesser halten, namentlich wenn man harten Stahl verwendet hat, ihre Schärfe sehr viel besser, als die gewöhnlichen käuflichen und lassen sich durch Nachschleifen leicht wieder brauchbar machen. Das Glasmesser soll nicht, wie Anfänger es regelmässig thun, mit sägender Bewegung, sondern durch Aufdrücken und Abrollen auf der Röhre unter ganz geringem Ziehen benutzt werden, denn seine Aufgabe ist nicht, das Glas zu kratzen, sondern es zu spalten. Man hält Röhre und Messer am besten ähnlich, wie man eine Frucht beim Schälen hält.

Zuweilen sind Röhren an Stücken so kurz abzuschneiden, dass man nicht bequem brechen kann. Dann kann man sich helfen, indem man an der Stelle mit dem Glasmesser einen Spalt macht, an einem Glasfaden einen Tropfen Glas schmilzt und den glühenden Tropfen mit ruhiger und sicherer Bewegung auf ein Ende des Spaltes setzt, worauf alsbald das Abspringen erfolgt.



Fig. 56.

Weitere und stärkere Röhren werden, nachdem der Spalt ringsherum gemacht ist, mit zwei Wällen von feuchtem Filtrierpapier versehen, zwischen denen etwa 2 mm Raum ist. Man dreht die so vorgerichtete Röhre um ihre Achse, indem man die Spitzflamme auf die Fuge richtet; nach einigen Augenblicken setzt sich der Spalt plötzlich durch den ganzen

Querschnitt fort und die Röhre springt völlig eben auseinander (Beckmann). Ein ebenfalls sicheres Verfahren zum Absprengen von weiteren und dickeren Röhren besteht darin, dass an der gewünschten Stelle ringsherum ein möglichst tiefer Spalt gemacht wird. Zum plötzlichen lokalen Erhitzen dienen \rangle oder \rangle -förmige Eisenstäbe von etwa 3 mm Stärke, deren Stiel man in einen Schraubstock spannt und deren gekrümmten Teil man durch ein Gebläse möglichst stark erhitzt. Man entfernt das Gebläse und legt unmittelbar darauf das Rohr mit dem Spalt auf das heisse Eisen und dreht langsam, worauf nach einiger Zeit das Abspringen erfolgt. Man kann auf diese Weise sogar Apothekerflaschen sauber absprengen.

Dünnwandige Röhren lassen sich mit sog. Sprengkohle trennen, mittelst deren man den mit dem Glasmesser gemachten Spalt in gewünschter Richtung fortführt. Das erste Weitergehen des Spaltes erfolgt meist etwas plötzlich; man muss die Kohle ein Stückchen in der gewünschten Richtung über dem Spalt hin- und herführen, und kann die Wirkung durch augenblickliches Betupfen der eben mit der Kohle erhitzten Stelle mit dem nassen Finger beschleunigen. Ist die Röhre sehr weit, so ist es zweckmässig, sich den Weg, den der Spalt nehmen soll, mit Tinte oder Kreide vorzuzeichnen, da man sonst leicht schief absprengt. Die gebrauchte Kohle wird mit der glühenden Spitze in Sand oder in eine einseitig geschlossene Glasröhre gesteckt, die nur etwas weiter ist als die Kohle dick ist, wo sie verlöscht.

Ebenso dient die Sprengkohle, um einem Kolben mit ausgebrochenem Rande wieder eine gute Mündung zu geben. Man führt einen vorhandenen oder erzeugten Riss erst längs dem Halse um mindestens 0,5 cm abwärts, und lenkt ihn dann rechtwinklig ab, um ihn um den Hals zu führen. Beim letzten Millimeter will der Spalt fast nie der Sprengkohle folgen; man muss dann die Stücke mit der Hand auseinanderbrechen.

An Stelle der Sprengkohle kann zum Weiterführen eines Spaltes auch ein stecknadelkopfgrosses Flämmchen dienen, das am Ende eines ausgezogenen Glasrohrs brennt.

Die Schnittränder der Röhren müssen stets durch Erwärmen in der Flamme abgerundet werden, wenn sie zu irgend welchen Apparaten gehören; sie zerschneiden sonst die Gummischläuche und die Finger. Hervorspringende Zacken bricht man in ganz kleinen Stückchen mit Hilfe einer Rundzange allmählich ab.

Erhitzen einer Röhre. Drehen. Beim Anwärmen, sowie überhaupt beim Erhitzen ist das Rohr ununterbrochen und regelmässig um seine Achse vor und zurück zu drehen (Drehen um die Achse in einer Richtung erfordert ein abwechselndes Loslassen der beiden Seiten des Rohres, wodurch — wenn die Mitte in der Flamme weich geworden ist — leicht eine Verdrehung eintreten kann). Da das richtige Drehen eine sehr wesentliche Sache in der Glasbläserei ist, so seien hier einige Winke gegeben.

Man stützt die beiden Arme mit den Ellenbogen auf den Blasetisch oder mit den Unterarmen gegen den Rand des Blasetisches. Die Höhe des Tisches resp. des Sessels ist dementsprechend zu wählen. Man fasst die beiden Seiten des Glasrohres in solcher Entfernung von der zu erweichenden Stelle, dass man jede Seite für

sich ohne Anstrengung in der richtigen Lage auch nach vollständigem Weichwerden des Glases halten kann. Bei längeren Röhren erleichtert man sich die Sache wesentlich, wenn man sie in eine geeignete Führung legt.

Die Art, wie man das Glasrohr mit den Händen anfasst, hängt davon ab, ob in das Rohr geblasen werden soll oder nicht und in ersterem Falle, ob man mit oder ohne Zuhilfenahme eines Gummischlauches bläst. Wird ohne Gummischlauch gearbeitet, wie das alle Glasbläser von Fach thun, so fasst man mit der linken Hand das Glasrohr von oben und dreht zwischen Zeige- und Mittelfinger einerseits, Daumen andererseits. Der gekrümmte kleine Finger und der Ballen dienen als Führung. Die rechte Seite des Rohrs wird von unten gefasst und mit Hilfe des Daumens auf den Endgliedern

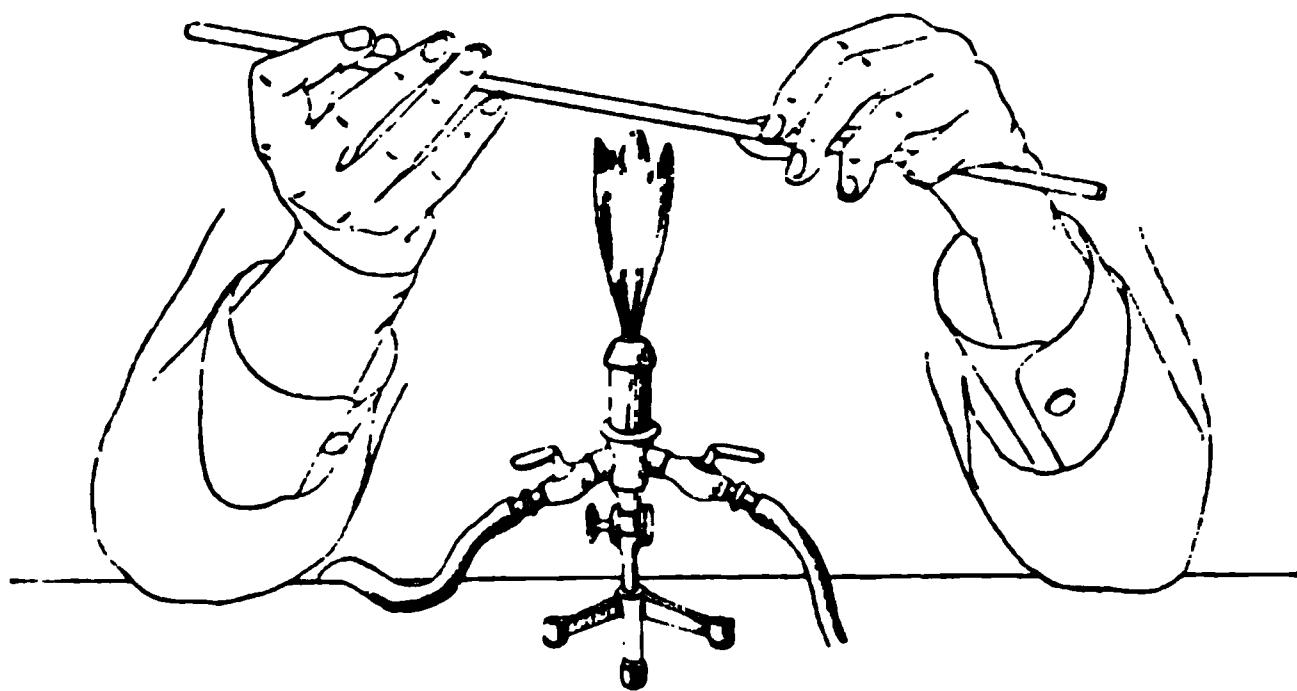


Fig. 57.

der übrigen Finger gerollt. Arbeitet man mit Gummischlauch, so ist es bequemer, das Rohr mit beiden Händen spiegelsymmetrisch (am besten von oben) anzufassen.

Man drehe langsam und gleichförmig (etwa eine Umdrehung in zwei Sekunden) und mache bei jedem Umkehrpunkt einen Moment Halt. Der Umdrehungswinkel muss mindestens 360° betragen. Von Zeit zu Zeit nimmt man das Rohr aus der Flamme, dreht aber weiter, damit etwaige Temperaturunterschiede Zeit haben sich auszugleichen. Die Gleichmässigkeit der Temperatur kann auch an der Konstanz der Flammenfärbung während einer Umdrehung beurteilt werden.

Röhren ausziehen. Die Röhre wird an der gewünschten Stelle unter stetem Drehen erhitzt, bis sie weich geworden ist, aus der Flamme entfernt und ausgezogen. Je nach dem Grad der vorgängigen Erweichung und der Schnelligkeit des Ausziehens werden

die Wände mehr oder weniger dünn. Meist wird von Anfängern darin gefehlt, dass sie das Glas nicht lange genug erhitzen und nicht hinlänglich sich verdicken lassen, so dass die ausgezogenen Teile zu dünnwandig werden. Man erhitzt, wenn eine Spitze gemacht werden soll, wie bei Pipetten u. dergl., bis eine erhebliche Verdickung der Glaswand eingetreten ist, und zieht nur langsam ein kurzes Stück auseinander, worauf man erkalten lässt und abschneidet. Soll dagegen das Rohr verschlossen werden, so zieht man schnell aus, damit sich nicht zu viel Glas anhäuft, das man später entfernen müsste.

Röhren schliessen. Schmale Röhren lässt man einfach durch Erhitzen des Endes unter stetem Drehen zusammenfallen. Etwas weitere Röhren werden, wenn sie geschlossen werden sollen, an der fraglichen Stelle nicht abgeschnitten, sondern ausgezogen. Man bringt das ausgezogene Ende nochmals bei *a* in die Flamme (drehen!), zieht wiederum ab, und erwärmt nun das ganze Ende in der Brauseflamme, indem man die Röhre zeitweilig aus der Flamme nimmt, und sie etwas aufbläst, bis der Verschluss schön halbkugelförmig und von gleicher Dicke wie die Röhrenwand ist.

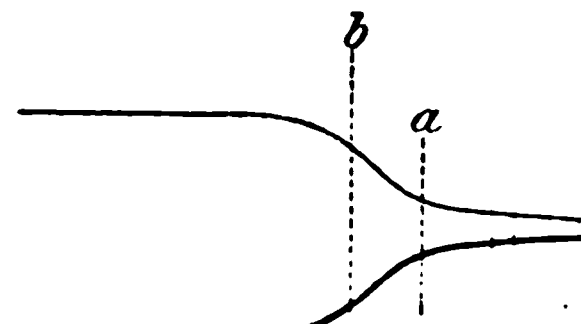


Fig. 58.

Viel schwieriger ist ein ebener Boden zu machen. Man verfährt wie oben, erhitzt aber weiter den dünn gehaltenen Boden bis *b*, wobei er sich eben zieht. Hierbei ist besonders regelmässig zu drehen, da sonst der Boden schief wird. Zum Schluss setzt man das Rohr mit dem Boden auf eine ebene Holzkohle und bläst unter schwachem Aufdrücken hinein. Man muss dann sorgfältig durch Behandlung mit der nicht angeblasenen Flamme kühlen, trotzdem erhält ein solcher Verschluss leicht beim Erkalten Sprünge, so dass man ihn nur anwendet, wenn er aus bestimmten Gründen nötig ist.

Zum vorübergehenden Schliessen von Röhren, die aufgeblasen werden sollen, hält man sich Korkstopfen vorrätig, wobei die mit dem Korkbohrer erhaltenen dünnen Cylinder (im Notfall auch Klebwachskügelchen) gute Dienste leisten.

Kugeln blasen. Am Ende einer Röhre erhält man eine Kugel, wenn man sie verschliesst, in geeigneter Länge erwärmt, und vorsichtig aufbläst. Das Aufblasen hat ausserhalb der Flamme unter fortgesetztem Drehen zu erfolgen; für grössere Kugeln bläst man zuerst eine dickwandige kleinere, erwärmt diese von neuem möglichst gleichförmig und stellt dann die gewünschte Grösse her.

Um die Schwanzkügelchen für Dampfdichtebestimmungen zu blasen, benutzt man ein schmales Rohr, das man zunächst an zwei Stellen auszieht, zwischen denen man die erforderliche Glasmasse stehen lässt, Fig. 59. Diese wird dann weich gemacht und aufgeblasen, worauf bei *a* abgeschmolzen wird. Die Röhre ist dann zur Herstellung weiterer Kügelchen wieder bei *b* auszuziehen, und so fort.



Ist eine Kugel inmitten einer Röhre zu blasen, so verschliesst man sie an einem Ende, erwärmt die fragliche Stelle, und schiebt durch Zusammendrücken in der Rohrachse so viel Glas unter zeitweiligem schwachen Aufblasen zusammen, als für die Kugel erforderlich ist, die man ausserhalb der Flamme unter stetem Drehen aufbläst. Auch hier führt man das Aufblasen zweckmässig stufenweise aus.

Man bläst ebenso wie beim Lötrohr mit den Wangen und nicht mit der Lunge und zwar im allgemeinen in kurzen Stössen.

Fig. 59.

Röhren zusammensetzen. Es ist zu beachten, dass nur rundgeschmolzene oder frisch hergestellte Schnittflächen sich gut zusammensetzen lassen, ferner nur Röhren aus gleichem Glase. Um Stucke aus verschiedenem Glase zu verbinden, bedient man sich im Notfall sog. Uranglases, welches bei Glasbläsern käuflich ist.

Man beginnt seine Übungen mit dem Zusammensetzen gleich weiter Röhren, indem man die eine am Ende verschliesst, darauf die beiden zusammenzusetzenden Enden recht weich macht, sie ausserhalb der Flamme mit einem sicheren Druck vereinigt, und unter schwachem Aufblasen auseinander zieht. Ist man geübt, so sind auf diese Weise die Röhren in einer Operation verbunden. Der Anfänger wird es meist nötig finden, die Verbindungsstelle nochmals ins Feuer zu bringen, und sie nach dem Erweichen wieder unter Aufblasen etwas auseinander zu ziehen. Ist die Stelle zu dünnwandig geworden, so lässt man sie unter schwachem Zusammenschieben und Aufblasen sich verdicken. Stetes Drehen ist unbedingt notwendig.

Weite Röhren lassen sich nur schwierig in einer Operation zusammensetzen. Man geht stufenweise vor, indem man die vorgewärmten Schnitttränder zunächst nur an einer Stelle stärker erhitzt und vereinigt und dann schrittweise durch stärkeres Erhitzen und Zusammendrücken allmählich den ganzen Umfang vereinigt. Für den Fall, dass Löcher stehen bleiben, halte man Glasfäden bereit,

die rasch in der Flamme zu einem Tropfen geschmolzen werden können; mit dem geschmolzenen Tropfen werden die Löcher verklebt. Zum Schluss wird die ganze Verbindungsstelle stark erhitzt, und unter schwachem Blasen etwas ausgezogen.

Sind Röhren von verschiedener Weite zu verbinden, so lässt man die weitere zusammenfallen, bis die Öffnung der der engeren entspricht, und setzt wie oben die erweichten Teile unter Aufblasen und Auseinanderziehen zusammen. Dies Verfahren wird angewendet, wenn das weite Rohr dünnwandig und das enge stärker im Fleisch ist, wie z. B. bei Pipetten. Man kann, wenn das enge Rohr sehr schmal ist, dieses zuerst erweitern, indem man eine kleine starkwandige Kugel daran bläst, und deren äusseren Teil durch Erhitzen und starkes Aufblasen entfernt, so dass man eine Form wie Fig. 60 erhält.

Ist das weitere Rohr sehr viel weiter, oder starkwandig, so zieht man es zu der Weite des engeren Rohres aus, indem man durch Zusammenfallenlassen dafür sorgt, dass die Wände des ausgezogenen Teiles hinreichend stark im Fleische bleiben. Der ausgezogene Teil wird dann an passender Stelle durchgeschnitten und wie oben mit der anderen Röhre verbunden.

Kapillaren, die mit anderen Röhren verbunden werden sollen, können am Ende zu einer Kugel aufgeblasen werden, die man zerbricht, so dass ein einigermaßen regelmässiger Rand stehen bleibt, wie Fig. 61 im Durchschnitt zeigt. Auch kann man Kapillaren dadurch erweitern, dass man sie an den Enden zuschmilzt, auf der ganzen Länge schwach erwärmt, so dass ein Überdruck entsteht, und dann an einer Stelle stärker erhitzt, wo dann eine Erweiterung des Lumens eintritt. Die Röhre wird an der erweichten Stelle zerschnitten.

Kapillaren können auch ohne vorherige Erweiterung des Lumens zusammengesetzt werden, wenn man die Operationen in einer sehr kleinen Flamme — etwa einer Sparflamme — vornimmt.

Man beachte, dass im Moment des Zusammensetzens von Röhren die Rohrachse nicht parallel sein darf der Verbindungslinie der Augen, da man sonst leicht die Röhren excentrisch aufeinander bringt.

Zuweilen sind ausgedehnte Apparate miteinander zu verbinden, die man nicht frei gegeneinander bewegen kann. Man lässt dann die zu verbindenden Röhren unter schwachem Druck stumpf

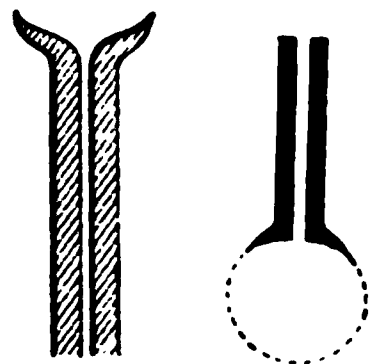


Fig. 60. Fig. 61.

gegeneinander stossen (die Enden müssen frisch abgeschnitten sein!) und führt die Spitzflamme langsam um die Fuge in der Masse herum, als sie sich vereinigt. Zum Schluss erwärmt man noch einmal den Umfang und bläst den etwas zusammengefallenen Teil schwach auf, wobei man ganz wenig auseinander zieht.

T-Röhren. Verbindungen in T-Form stellt man her, indem man zunächst die zu verbindenden Röhren einseitig verschliesst und die Stelle der einen, welche den Ansatz erhalten soll, unter der Spitzflamme erwärmt. Hierbei wird in die Röhre geblasen (ein angesetzter Gummischlauch ist dafür sehr bequem), so dass in dem Augenblicke, wo die Stelle weich ist, auch ein Loch entsteht. Je nachdem die anzusetzende Röhre weiter oder enger ist, bläst man schwächer oder stärker, und nimmt eine grössere oder kleinere Flamme, womit sich die Grösse des Loches leicht regeln lässt.

Nun werden gleichzeitig die zusammenzusetzenden Teile weich gemacht, durch einen kurzen Druck verbunden und unter Aufblasen etwas auseinander gezogen. Hat man den Handgriff gelernt, so ist die Verbindung alsbald fertig; dazu ist erforderlich, dass das Glas recht heiss war, und man schnell und sicher verfährt. Der Anfänger wird meist Wülste und Falten gemacht haben. Man bessert sie aus, indem man die Spitzflamme auf die fehlerhaften Stellen richtet, sie weich macht, ausbläst, und wieder zu der gewünschten Form zusammenfallen lässt. Man setzt dies fort, bis nirgend mehr eine Falte oder ein Wulst vorhanden ist, wobei man namentlich die beiden einspringenden Ecken erweicht und erweitert. In der Fig. 62 zeigt *a* die richtige, *b* die fehlerhafte Form, welche letztere unfehlbar über kurz oder lang einen Sprung erhält. Alles dies muss in einem Zuge ausgeführt werden, ohne das Stück erkalten



Fig. 62.

zu lassen, da es sonst beim neuen Erwärmen springt. Zum Schluss wird die ganze Fuge sowie die der Öffnung gegenüber liegende Stelle des Querrohrs schwach erweicht und leicht aufgeblasen. (Gut kühlen!)

Röhren biegen. Röhren bis zu 5 mm werden am besten der Länge nach in die Flamme eines Schlitzbrenners gebracht, und unter Drehen erwärmt, bis sie sich unter ihrem eigenen Gewicht biegen. Sollen scharfe Ecken gemacht werden, so muss man die Röhren im Gebläse erwärmen, und unter Hineinblasen biegen. Ebenso verfährt man mit weiteren Röhren. Weite dünnwandige Röhren gut zu biegen ist eine schwierige Aufgabe, an die sich der

Anfänger nicht leicht wagen wird; man bedarf dazu einer grossen Flamme, muss ein längeres Stück vorsichtig und gleichförmig weich machen, und biegt unter schwachem Hineinblasen.

Die Bunsenflamme taugt gar nicht zum Röhrenbiegen; da ihr äusserer Mantel viel heisser ist, als das Innere, wird die Röhre an zwei etwas entfernten Stellen weicher, als dazwischen und man erhält unregelmässige Formen.

Ränder umlegen. Weitere Röhren, die mit Stopfen verschlossen werden sollen, Probirgläser, Kolbenhälse u. dergl. erhalten zur Verstärkung einen ausgelegten Rand. Man erweicht das Röhrenende unter stetem Drehen und bringt dann den Rand mit einem stumpf kegelförmigen Stück Holzkohle hervor, das man drehend in das erweichte Ende setzt. Statt der Holzkohle kann man auch ein Werkzeug benutzen, das folgendermassen hergerichtet wird. Ein quadratisches dünnes Messingblech von 4—5 cm Seite wird so gefaltet, dass seine beiden Diagonalen die vier pyramidalen Kanten der beistehenden Form bilden, während die Ränder unten in Kreuzform liegen. Das gefaltete Blech wird in den kreuzförmigen Sägechnitt eines Holzgriffes gesteckt und das Werkzeug ist fertig. Doch erfordert seine Anwendung mehr Geschicklichkeit, als die der kegelförmigen Holzkohle.

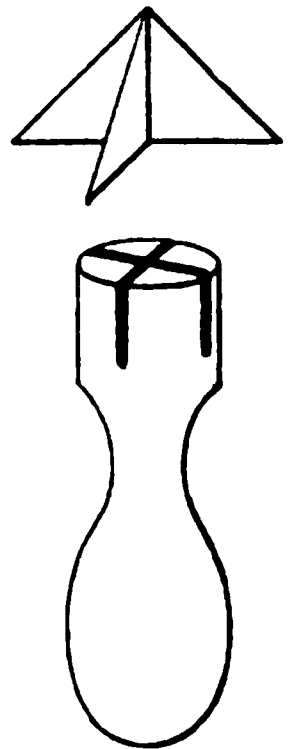


Fig. 63.

Platindrähte einschmelzen. In den meisten Fällen wird ein Platindraht am Ende einer Röhre durchzuführen sein. Man zieht die Röhre aus, schneidet sie kurz ab, lässt die Ränder etwas in der Flamme zusammenfallen, so dass man eben noch den Draht durch das nachbleibende Loch schieben kann, Fig. 64, bringt den Draht in seine Lage und erhitzt die zu lötende Stelle und den Draht, bis sich das Glas um das Platin schliesst. Ist dies gelungen, so bläst man zur Beendigung der Arbeit wie immer schwach auf. Um den Platindraht bequem handhaben zu können, wird er an ein Stückchen Glasrohr angeschmolzen, welches als Griff dient. Die überflüssigen Glasreste werden vom Platindraht durch Zerdrücken mit einer Flachzange entfernt.

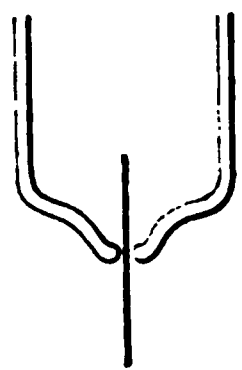


Fig. 64.

Es ist wesentlich darauf zu achten, dass Glas und Platin sich überall unter nahezu rechten Winkeln begegnen; dann ist man gegen späteres Springen am sichersten. Stellen, wie Fig. 65 bei *a*, geben meist Anlass zu Rissen.

Sicherer geht man bei Anwendung von „Schmelzglas“. Es ist ein häufig bleihaltiges Glas¹⁾, von zäher Beschaffenheit, welches sich sowohl mit Platin, wie mit gewöhnlichem Glase gut verbindet. Man verfährt wie angegeben, lässt aber die Öffnung 1—2 mm weit,

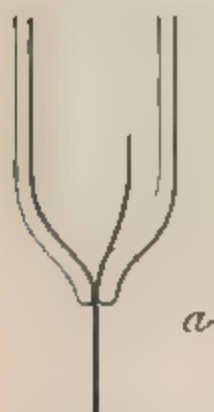


Fig. 65.



Fig. 66.

umgibt dann den Platindraht an der einzuschmelzenden Stelle mit einem Tropfen Schmelzglas, schiebt ihn durch die Öffnung, bis diese vom Tropfen gedeckt wird, Fig. 66, und erhitzt, bis die Verbindung hergestellt ist. Schliesslich wird etwas aufgeblasen und gut gekühlt.

Etwas schwieriger ist ein Platindraht durch eine Röhrenwand zu führen. Man macht die fragliche Stelle recht heiss, klebt ein heisses Stückchen Thermometerrohr oder auch starken Platindraht an, und zieht zu einer dickwandigen Kapillare aus, die man ziemlich kurz abschneidet, und wie oben beschrieben weiter behandelt. Fig. 67 zeigt das Verfahren mit Schmelzglas. Zum Schluss ist schwaches Aufblasen und Kühlen nicht zu vergessen.

Um das herausragende Ende des Platins, welches beim Gebrauch leicht abbricht, zu schützen, lötet man an dasselbe ein Stückchen dicken Kupferdrahtes an und umgiebt das Ganze mit Kitt.

Den gleichen Vorteil — Schutz vor Abbrechen — sowie eine bequeme Ausführung bietet eine von Heerwagen vorgeschlagene



Fig. 67.



Fig. 68.



Fig. 69.

Methode des Einschmelzens von Platindrähten. Ein dünner ausgeglühter Platindraht wird in eine Kapillare geschoben und diese von einem Ende angefangen allmählich erweicht, wobei sie zusammenfällt und sich eng an den Platindraht schliesst. Erforderlichenfalls wird das Rohr mit dem Platindraht gebogen.

zum Schluss aber in jedem Fall gut gekühlt. Das eine Ende des eingeschmolzenen Drahtes wird in das Loch des Apparates eingeführt und verschmolzen, während das andere Ende mit einem

¹⁾ Vom Glasbläser, Götze, Leipzig, zu beziehen. Bleihaltiges Glas darf nicht in die reduzierende Flamme gebracht werden. Das Kühlen muss über einer Flamme vorgenommen werden.

Stück engen Biegerohrs versehen wird, welches mit Quecksilber gefüllt zur Aufnahme des Zuführungsdrahtes dient. Ist dieses Rohr eng, so kann man den Apparat auch horizontal legen ohne dass Quecksilber ausfließt. Die nebenstehende Figur zeigt die Verbindung in der Entstehung sowie im fertigen Zustande.

Platin schweissen und löten. Elektroden in Voltametern und ähnlichen Apparaten bestehen aus Platinplatten mit angesetztem Draht. Um beide zu verbinden, legt man auf den Blasetisch ein als Amboss dienendes glattes Stück Eisen, steckt den Draht durch einige im Blech angebrachte Löcher, so dass er sich in richtiger Lage befindet, hält das Ganze $1\frac{1}{2}$ cm hoch über den Amboss und erhitzt, einen leichten Hammer mit blanker Bahn in der Rechten, mit dem Gebläse bis zur Weissglut. Ist diese erreicht, so giebt man einen kurzen, geschickten Schlag, worauf Draht und Blech vereinigt sind. Man schlägt nur einmal, und nicht zu stark, da sonst der Draht zu sehr abgeflacht wird, und leicht abbricht.

Zur Sicherheit kann man die Stelle mit Gold verlöten. Man bringt ein kleines Schnitzelchen reines Gold (kein kupferhaltiges Münzgold) an die Fuge, eine Spur Borax dazu, und erhitzt im Gebläse von der anderen Seite. Im Augenblick, wo man das Fließen des Lotes sieht, hört man mit dem Erhitzen auf.

Kitten. Häufig ist man genötigt, Apparatenteile durch Kitten zu vereinigen. Je nach der Sachlage wird man verschiedene Kitte anwenden, muss aber stets für möglichst ausgedehnte, gut passende und reine Berührungsflächen Sorge tragen. Wendet man Harzkitte an, so werden die zu vereinigenden Stücke aneinander gedrückt, die Fuge schwach erwärmt und mit dem geschmolzenen Kitt von aussen vergossen oder mit dem festen Kitt bestrichen, welcher alsdann schmilzt und sich kapillar in die Fuge hineinzieht. Zum Kitten kann man Siegellack oder ein Gemenge von etwa 5 Teilen Kolophonium mit 1—2 Teilen Bienenwachs, ferner ungebleichten Schellack ¹⁾ anwenden. Soll die Kittstelle gegen Säuren, Alkalien, Chlor etc. möglichst beständig sein, so verwendet man geschmolzene Gemenge von Asphalt mit Erdwachs (etwa 3 : 1) oder mit Kautschuk. Letzteres Gemenge, das fester Marineleim genannt wird, kann man sich durch Lösen von 2 Teilen Asphalt und 1 Teil Kautschuk in Terpentinöl und längeres Erwärmen auf dem Paraffinbad bei 140° (bis zur Verflüchtigung des Terpentinöls) herstellen.

¹⁾ Durch Verrühren von vorsichtig geschmolzenem Schellack mit etwa 10% Cassiaöl erhält man einen langsamer erstarrenden sehr zähen Kitt.

Ein ähnliches Gemenge ist als Chatterton-Kompoundmasse in elektrotechnischen Geschäften käuflich. Gipskitt erhält man, wenn man entwässertes Gipspulver mit Wasser oder besser mit Leimlösung zu einem Brei anrührt. Die zu vereinigenden Flächen werden damit bestrichen und bis zum Festwerden des Kittes aufeinandergedrückt in Berührung gelassen. Um die Kittfuge wasserdicht zu machen, tränkt man sie nach dem Festwerden mit geschmolzenem Paraffin oder überzieht sie mit geschmolzenem Harzkitt. Als Gelatine kitt kann heisser dicker Tischlerleim verwendet werden, der auf die ebenfalls erwärmten Kittflächen aufgetragen wird. Soll der Kitt wasserdicht sein, so setzt man dem Leim ca. 10 Volumprozent conc. Kaliumbichromatlösung zu und stellt die Kittfläche später für einige Stunden in das Sonnenlicht. Leim haftet an Glasflächen besser, wenn diese zuvor mit etwas Wasserglas abgerieben sind. Der typische Repräsentant der Ölkitt ist der sog. Glaserkitt, ein Gemenge von Bleioxyd (Bleiglätte oder Mennige) und Leinölfirnis, das nach einigen Tagen erhärtet, aber schliesslich zu einer steinharten, wasserdichten, chemisch sehr indifferenten Masse wird. Das Festwerden kann durch Zusatz von etwas Manganborat (sog. Siccativpulver) beschleunigt werden. Ähnlich dem Leinölkitt verhält sich ein gut verriebenes Gemenge von Bleioxyd und Glycerin; es erstarrt rascher, wird aber von Wasser langsam angegriffen; durch Überziehen mit einem Harzkitt kann man ihn vor der Einwirkung des Wassers schützen. Die Wasserglaskitt, die man sich durch Verreiben von käuflicher Wasserglaslösung mit Kalk, Kreide, entwässertem Gips, Zinkoxyd etc. zu einem Brei herstellt, erhärten in etwa 2–3 Stunden; von Wasser werden sie ziemlich rasch zerstört. Nicht ganz gasdicht, aber in vielen Fällen anwendbar sind die Metallkitt — leichtflüssige Legierungen, die geschmolzen in die angewärmte Fuge gegossen werden. Eine langsam erstarrende, recht gut haftende Legierung besteht, z. B. 40% Bi, 25% Pb, 10% Sn, 10% Cd und 15% Hg. Durch einen Überzug mit geschmolzenem Harzkitt kann Gasdichtigkeit erzielt werden. Diese Metallkitt haften besser an Glasflächen, wenn diese zuvor versilbert oder platinirt worden sind (siehe darüber später). Versilberte (resp. platinirte) Glasflächen, die galvanisch verkupfert worden sind, lassen sich untereinander oder mit Metall durch Weichlötung vereinigen. Soll eine Kittstelle höhere Temperaturen aushalten, so wendet man Gemenge von Thonpulver mit etwa 10% entwässertem Borax, die mit etwas Wasser oder Leinölfirnis zu einer plastischen Masse geknetet werden, oder einen Brei aus Wasserglas und Asbest an.

Zum vorübergehenden Kitten kann häufig Klebwachs verwendet werden.

Siebentes Kapitel.

Druckmessungen.

Manometer. Drucke in Gasen oder Flüssigkeiten werden gewöhnlich bei geringeren Beträgen durch den hydrostatischen Gegendruck hd einer geeigneten Flüssigkeit gemessen, wodurch das Verfahren auf die Bestimmung einer Länge, der Höhe h , und des spezifischen Gewichts d der Flüssigkeit zurückgeführt ist. Die Bestimmung von d fällt fort, wenn man eine Flüssigkeit von bekannter Dichte, wie Wasser oder Quecksilber, anwendet. Die erforderlichen Apparate, welche allgemein die Gestalt einer Röhre nebst kommunizierendem Gefäss haben (welche eine parallele Röhre sein kann), heissen Manometer.

Um kleine Drucke zu messen, benutzt man Flüssigkeiten von geringem spezifischem Gewicht. Wasser ist zur Manometerflüssigkeit schlecht geeignet, da es eine hohe und gegen Spuren von Verunreinigungen äusserst empfindliche Oberflächenspannung hat; man wird es nur benutzen, wo es auf weniger genaue Messungen ankommt, und andere Gründe dafür sprechen. Viel geeigneter ist Olivenöl¹⁾, welches keinen messbaren Dampfdruck und eine kleine, konstante Oberflächenspannung besitzt; etwas unbequem ist seine starke Wärmeausdehnung²⁾, die man berücksichtigen muss. In Fällen, wo die innere Reibung des Olivenöls zu gross ist, insbesondere bei der Anwendung enger Röhren, dient das viel leichter bewegliche Petroleum.

Die Empfindlichkeit der Manometer in Bezug auf die Längenablesung lässt sich steigern, wenn man die Röhre statt senkrecht in schräger Lage anordnet³⁾. Ist α der Winkel, welchen die Röhre mit dem Horizont bildet, so ist der Druck $p = hd \sin \alpha$. Solche Manometer wird man immer, der guten Ablesung wegen, aus ziemlich engen Röhren von 1 bis 2 mm Weite herstellen; als Flüssigkeit eignet sich in diesem Falle für etwas schnellere Bewegungen

¹⁾ $d = 0.92$.

²⁾ 0.0007.

³⁾ Über sehr empfindliche Manometer nach diesem Prinzip vergl. To e p l e r. Wied. Ann. 56,609 (1895). Siehe auch Van't Hoff. Vorles. 2, 41.

Petroleum. Ändern sich die Drucke sehr langsam, so kann auch Öl dienen.

Die gebräuchlichste und theoretisch einfachste Form des Manometers ist die eines zweischenkligen Rohres mit möglichst nahe neben einander liegenden Schenkeln. Wo es sich nur um relative Bestimmungen handelt, dient oft bequemer das Gefässmanometer mit einem engen und einem weiten Schenkel. Letztere Form kommt namentlich bei den schräg liegenden Manometern in Anwendung.

Quecksilber hat als Manometerflüssigkeit den sehr grossen Vorteil, dass es Gase nicht in messbaren Mengen absorbiert. Da es rund 15mal so schwer ist wie Öl oder Petroleum, so dient es für grössere Drucke, bis zu einigen Atmosphären. Die Oberflächenspannung ist sehr bedeutend, und von Verunreinigungen sehr abhängig, so dass man für genauere Messungen die Manometerröhren nicht wohl enger als 6 oder 7 mm nehmen darf. Die Höhe des Meniskus ist veränderlich, so dass man für genauere Korrektion diese neben dem Durchmesser der Röhre bestimmen muss. Die nachstehende Tabelle für diese Korrektion ist Kohlrauschs Leitfaden entnommen.

Kapillardepression des Quecksilbers.

Interpoliert nach Mendelejeff und Gutkowsky.

Durch- messer	Höhe des Meniscus in mm							
	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
4	0,83	1,22	1,54	1,98	2,37			
5	0,47	0,65	0,86	1,19	1,45	1,80		
6	0,27	0,41	0,56	0,78	0,98	1,21	1,43	
7	0,18	0,28	0,40	0,53	0,67	0,82	0,97	1,13
8		0,20	0,29	0,38	0,46	0,56	0,65	0,77
9		0,15	0,21	0,28	0,33	0,40	0,46	0,52
10			0,15	0,20	0,25	0,29	0,33	0,37
11			0,10	0,14	0,18	0,21	0,24	0,27
12			0,07	0,10	0,13	0,15	0,18	0,19
13			0,04	0,07	0,10	0,12	0,13	0,14

Ablesen von Quecksilberhöhen. Die gebräuchliche Methode, Höhenunterschiede von Quecksilbersäulen mittelst des Kathetometers abzulesen, ist sehr unzweckmässig, da durch die weite Trennung des Objektes und des Massstabes ein übermässig grosser Einfluss der parallaktischen Fehler entsteht; dieser muss durch eine

besondere Sorgfalt im Bau und in der Behandlung des Instrumentes ausgeglichen werden. Sehr viel zweckmässiger ist die namentlich von Bunsen eingeführte Methode, die Röhren, welche das Quecksilber enthalten, selbst mit einer aufgeätzten Millimeterteilung zu versehen; es genügt dann eine ganz rohe Horizontalstellung des Ablesefernrohres, um den parallaktischen Fehler auf einen unmerklich kleinen Wert zu bringen. Die Teilung wird am besten mit einem Gemenge von Zinnober, Alkohol und etwas Schellackfirnis eingerieben.

Noch bequemer ist in vielen Fällen die nachstehende Methode, welche bei Gelegenheit von Dampfdruckmessungen in mehreren nebeneinander stehenden verbundenen Röhren angewandt worden ist. Man stellt sich eine Millimeterteilung auf einem genügend langen Streifen von starkem Spiegelglas her, und hängt diesen vor der Röhre mit der Quecksilbersäule derart senkrecht auf, dass die Teilung nach der Röhre zu gerichtet ist, und dieselbe beinahe berührt. Handelt es sich um mehrere Röhren nebeneinander, so kann man den Spiegelglasstreifen hinlänglich breit, und die Teilstriche hinlänglich lang nehmen, um alle Ablesungen an demselben machen zu können; besser aber ist es, für jede Röhre einen besonderen Massstab zu benutzen. Um diese erforderlichenfalls aufeinander zu beziehen, stellt man in den Röhren gleichen Druck her (z. B. indem man sie alle oben öffnet) und macht entsprechende Ablesungen.

Wird mit blossem Auge oder einer Handlupe abgelesen, so versieht man das Rohr hinten mit einem Spiegelstreifen und visiert so, dass die Quecksilberkuppe mit dem Bilde des Auges zusammenfällt; auch kann man die Teilung auf den Spiegelstreifen ätzen.

In manchen Fällen ist die Höhe einer Quecksilbersäule über der Oberfläche desselben in einem grösseren Gefäss (einer Quecksilberwanne) zu ermitteln. Meist werden die Wannen für solche Zwecke mit Spiegelscheiben versehen, und man visiert durch diese nach der Teilung auf der Röhre, eine Operation, deren Unbequemlichkeit jeder empfunden hat, welcher sie auszuführen versucht hat.

Gay-Lussac hat die Messung dadurch erleichtert, dass er eine beiderseits zugespitzte Schraube von genau bekannter Länge in ihrer an der Quecksilberwanne befestigten Mutter so lange heben oder senken lässt, bis ihre untere Spitze das Quecksilber der Wanne eben berührt, was an der Vereinigung dieser Spitze mit ihrem Spiegelbilde sehr scharf zu erkennen ist. Man misst dann mit dem Kathetometer (für dessen Anwendung dieses Verfahren erfunden wurde) den Höhenunterschied zwischen der Quecksilbersäule und

der oberen Schraubenspitze, und hat zu diesem nur noch die bekannte Länge der Schraube zu addieren, um die Gesamthöhe der Quecksilbersäule über dem Spiegel in der Wanne zu erhalten.

Dieses Verfahren kann man dadurch bequemer gestalten, dass man die Schraube durch einen Schwimmer ersetzt, wodurch die Einstellung wegfällt. Eine passend (etwa flach hufeisenförmig) gestaltete Platte aus beliebigem Material, welches keinen Einfluss auf das Quecksilber hat und keinen Formänderungen an der Luft unterworfen ist, trägt ein senkrechtes dünnes Glasplättchen, welches in passender Höhe (2—3 cm) mit einem horizontalen Strich versehen ist. Man bestimmt ein für allemal die Höhe des Striches über dem Spiegel des Quecksilbers, auf welchem der Schwimmer sich befindet. Hat die Röhre eine Teilung, so ist später nur der Schwimmer so an die Rohrteilung zu bringen, dass der horizontale Strich desselben mit dieser in unmittelbare Berührung kommt, um eine bequeme und genaue Ablesung ausführen zu können.

Benutzt man die oben beschriebene Methode mit dem geteilten Glasstreifen, so kann man denselben in der Verlängerung seiner Mittellinie unten mit einer abwärts gerichteten Spitze versehen, und ihn so befestigen, dass er eine feine Verschiebung in der Vertikalen gestattet. Im übrigen wird wie bei der Gay-Lussac'schen Schraube verfahren. Die Entfernung zwischen der Spitze und dem Anfangspunkt der Teilung wird auf der Teilmaschine bestimmt.

Es liegt nahe, das vorher angegebene Verfahren mit dem

Schwimmer auch auf diesen Fall auszudehnen, d. h. eine gläserne Skala auf einen Schwimmer zu setzen. Doch dürfte diese Anordnung nur bei geringen Höhen, vielleicht bis zu 10 cm, gute Dienste leisten, da längere Skalen sehr breite Schwimmer erfordern würden, um genügend stabil zu sein.

Befindet sich auf der Röhre eine eingezätzte Teilung, so ist bei sehr genauen Ablesungen auch zu beachten, dass in unmittelbarer Nähe der geätzten

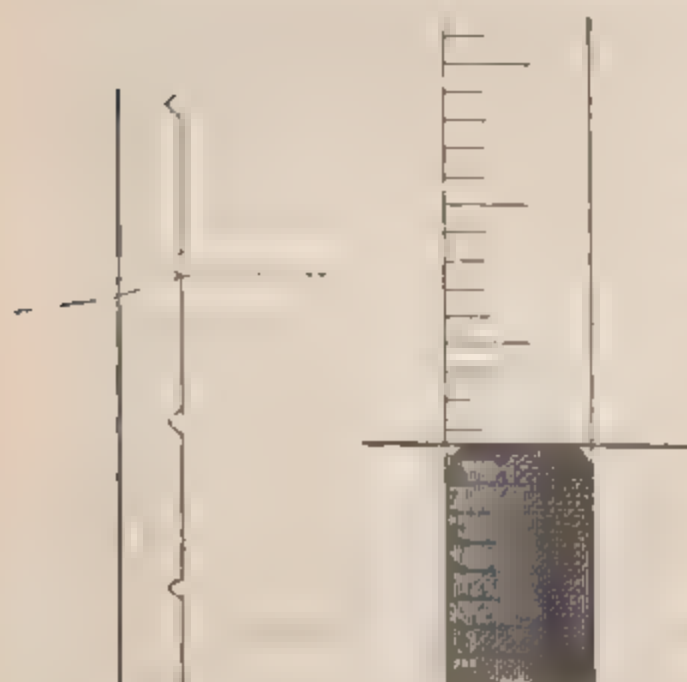


Fig. 70.

Fig. 71.

Striche, deren vergrößerter Querschnitt beistehend (Fig. 70)

gezeichnet ist, eine Ablenkung des Lichtes durch Brechung stattfindet, welche die Ablesung fälscht. In solchen Fällen stellt man die Röhre so, dass die Teilstriche nur über das halbe Gesichtsfeld reichen, sodass man durch die unverändert gebliebenen Gebiete des Glases die Einstellung des Okularfadens im Fernrohr vornehmen kann (Fig. 71). Der entsprechende Fehler kann einige Zehntel-Millimeter betragen. Der gleiche Umstand ist bei Anwendung einer vorgehängten Glasskala zu beachten.

Vakuum-Manometer. Ein Manometer, welches an die freie Luft mündet, ist den Schwankungen des Luftdruckes ausgesetzt, welche unter Umständen bedenklich ins Gewicht fallen können. Quecksilbermanometer können hiervon unabhängig gemacht werden, wenn man über der drückenden Quecksilbersäule einen luftleeren Raum schafft, nur müssen sie entsprechend länger gemacht werden. Da das Auskochen solcher Röhren mit Quecksilber eine ziemlich schwierige Arbeit ist, so kann man es umgehen, indem man am oberen Ende einen Hahn anbringt, durch den man Luftblasen hinausdrängen kann. Unter dem Hahn schliesst man eine Kammer von 3 bis 5 ccm Inhalt gegen die übrige Röhre durch eine ziemlich enge, am besten S-förmige Kapillare, in die nötigenfalls noch ein Glassplitter gesteckt wird, ab, und sorgt dafür, dass, nachdem bei geöffnetem Hahn die Luft durch nachdrängendes Quecksilber ausgetrieben ist, beim Senken des Quecksilbers dieses in der Kapillare abreisst, sodass in der Kammer noch genügend Quecksilber verbleibt, um einen Verschluss des Manometers gegen den Hahn zu bilden (Fig. 72). Wenn dann wegen Undichtigkeit des letzteren Luft nachdringt, so schützt das Quecksilber in der Kammer das Manometer gegen das Eindringen derselben. Ist schliesslich der Überdruck so gross geworden, dass das Quecksilber durch die Kapillare gedrückt wird, so ist sein Verschwinden aus der Schutzkammer ein Zeichen, dass das Manometer von neuem in der angegebenen Weise luftfrei gemacht werden muss. An Stelle des Hahnes, dessen Fett das Quecksilber leicht verschmiert, kann auch

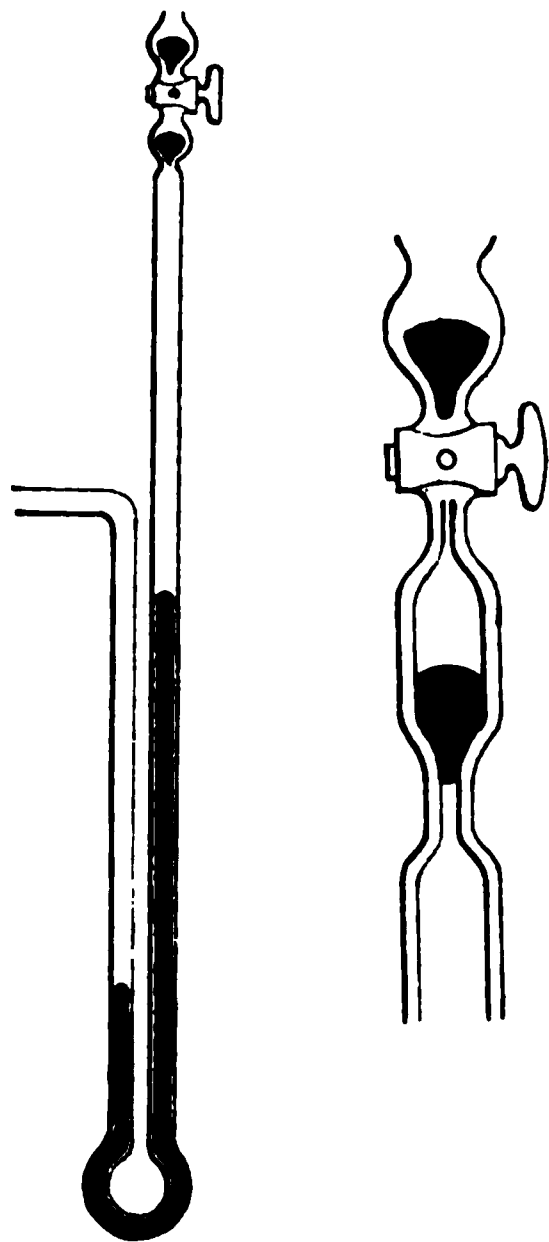


Fig. 72.

ein nach unten gebogenes unter Quecksilber mündendes, barometerlanges Kapillarrohr dienen, ähnlich wie bei der Töpler'schen Luftpumpe (s. w. u.).

Die gleiche Einrichtung kann natürlich auch für Barometer benutzt werden.

Eine sehr bequeme Einrichtung bei Quecksilbermanometern ist die bewegliche Verbindung beider Schenkel durch einen Gummischlauch, welche das Gebiet der Anwendbarkeit sehr erweitert. Es ist für die meisten Fälle zweckmassig, den Schlauch recht eng, nur einige Millimeter weit zu nehmen; er bedarf dann, wenn man ihn etwas starkwandig nimmt, bis fast zu einer Atmosphäre inneren Druckes keiner Umhüllung. Ist eine solche nötig, so dient ein Schlauch aus der Länge nach zusammengepresstem Leinenband, oder bei weiteren Röhren wohl auch ein schlauchförmiger Lampendocht. Die Röhre muss aus schwarzem oder rotem, schwefelfreien Kautschuk gewählt werden, da sonst das Quecksilber verschmiert wird. Nötigenfalls kann der Schlauch durch Auskochen mit Kali- oder Natronlauge schwefelfrei gemacht werden. Bei der Herstellung des Apparates hat man Sorge zu tragen, dass das Schlauchstück abwärts angebracht wird, nicht horizontal, wodurch schädliche Zerrungen entstehen. Die Befestigung des übergestreiften Schlauches nebst Hülle geschieht am bequemsten mit besponnenem Kupferdraht. Gegen Zusammendrückung von aussen schützt ein in den Schlauch geschobener, schraubenförmig aufgewickelter Draht. Bei engen Schläuchen reicht man einfacher mit zwei nebeneinander eingeschobenen geraden Drähten aus, welche allenfalls umeinander gewunden sein mögen. Wo Quecksilber hinkommt, nimmt man weich geglühten Eisendraht, anderenfalls, etwaigen Rostens wegen, Kupferdraht. Unnötig werden diese Hilfsmittel, wenn man die Schläuche hinlanglich dickwandig wählt.

Barometer. Eine besondere Art von Vakuum-Manometern stellen die Barometer dar, welche zur Messung des allgemeinen Luftdruckes dienen. Auf ihre Herstellung und Ablesung finden die vorstehend auseinandergesetzten Punkte gleichfalls Anwendung. Im Laboratorium werden gewöhnlich Barometer verwendet, welche eine Teilung in Millimeter auf Glas tragen. Sehr häufig ist diese von der Mitte aus nach beiden Seiten hin beziffert, sodass man die untere Ablesung von oben nach unten zählen muss, während die obere von unten nach oben gerechnet wird; der Barometerstand ist dann gleich der Summe beider Ablesungen.

Zur Vermeidung der Parallaxe wird man mit einem kleinen,

verschiebbaren Fernrohr ablesen und dabei die Zehntel-Millimeter schätzen. Die Ablesung muss für die Änderungen im spezifischen Gewicht des Quecksilbers, sowie für die der Skalenlänge durch die Temperatur korrigiert werden. Für die im Zimmer vorkommenden Temperaturen ist der Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers gleich 0.0001817 zu setzen; ist β der Ausdehnungskoeffizient des Massstabes, und ist dieser bei 0° richtig, so ist der auf 0° reduzierte Barometerstand B_0 gleich

$$B_0 = B (1 - (0.0001817 - \beta) t)$$

wo B der bei t^0 abgelesene Barometerstand ist. Der Ausdehnungskoeffizient β ist für gewöhnliches Glas gleich 0.000009 bis 0.000010 zu setzen, für Messing gleich 0.00002, für Stahl gleich 0.000012.

Mit einem Fehler von ± 0.1 mm kann die abzuziehende Korrektur in mm für Zimmertemperaturen der folgenden Tabelle entnommen werden, unter der Voraussetzung, dass die Skala (aus beliebigem Material) bei Zimmertemperatur richtig ist.

Temperatur in Celsiusgraden.

		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Abgelesene Quecksilberhöhe in mm.	100	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.5
	200	0.5	0.6	0.6	0.6	0.7	0.7	0.8	0.8	0.8	0.9	0.9
	300	0.8	0.9	0.9	1.0	1.0	1.1	1.1	1.2	1.2	1.3	1.4
	400	1.1	1.2	1.2	1.3	1.4	1.4	1.5	1.6	1.7	1.7	1.8
	500	1.4	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	2.2	2.3
	600	1.6	1.7	1.8	1.9	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7
	700	1.9	2.0	2.1	2.3	2.4	2.5	2.6	2.8	2.9	3.0	3.2
	750	2.0	2.2	2.3	2.4	2.6	2.7	2.8	3.0	3.1	3.2	3.4
	800	2.2	2.3	2.4	2.6	2.7	2.9	3.0	3.2	3.3	3.4	3.6

In vielen Fällen erscheint der zu messende Druck als der Unterschied des (mit dem Barometer zu bestimmenden) äusseren Luftdruckes und des Druckes einer Quecksilbersäule, welche den Raum, in welchem der Druck zu messen ist, abschliesst. Alsdann gehen in das Resultat die Fehler von vier Ablesungen, je zwei an jeder der beiden Quecksilberhöhen, ein. Man kann diese Zahl auf die Hälfte einschränken, wenn man das Barometer in dasselbe Quecksilbergefäss bringt, in welchem die andere Quecksilbersäule steht. Alsdann erhält man wieder ein Vakuum-Manometer (S. 119), über welches das Erforderliche bereits gesagt ist.

Höhere Drucke. Quecksilbermanometer lassen sich ohne besondere Umständlichkeit nur bis zu einigen Atmosphären benutzen, da weiterhin die zu messenden Quecksilbersäulen eine unbequeme Höhe annehmen. Um stärkere Drucke zu messen, bedient man sich entweder der Volumänderung der Gase, oder der Formänderung elastischer Hohlkörper.

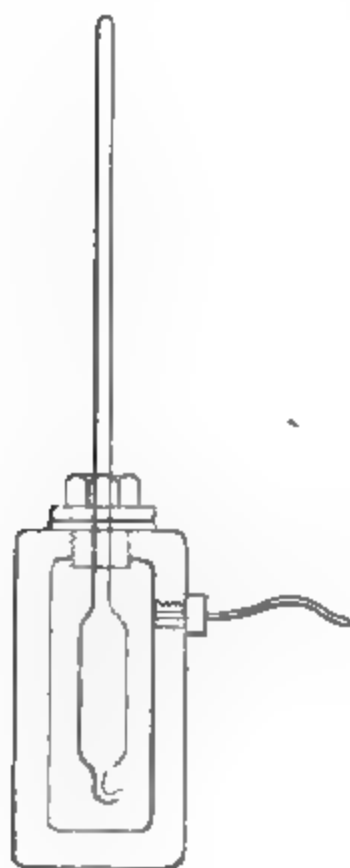


Fig. 73.

Luftmanometer für höhere Drucke haben im allgemeinen die in Fig. 73 angegebene Form. Das Manometer besteht aus einer geteilten, starkwandigen Glasröhre, an welche ein weiteres Gefäß angeschlossen ist, das unten in ein gekrümmtes Ansatzstück ausläuft. Der untere Teil dieses Glasapparates wird mittelst einer übergekitteten Schraube in einen eisernen, mit Quecksilber gefüllten Cylinder gesetzt, von dem eine stählerne Kapillare zu den Apparaten weiter führt, deren Druck gemessen werden soll.

Um das Manometer in Stand zu setzen, kalibriert man zunächst die Röhre, bestimmt dann durch Auswägen mit Quecksilber das Volum des weiten Gefäßes im Verhältnis zu dem eines Skalentheiles und füllt das Manometer mit trockenem Wasserstoff. Bei allen diesen Arbeiten ist das oben zu einer Spitze ausgezogene Manometer offen. Es wird dann zugeschmolzen und gleichzeitig mit seinem unteren Teil in das Quecksilber des eisernen Gefäßes gesetzt, wobei man den Barometer- und Thermometerstand notiert. Nach dem sorgfältigen Verschrauben ist das Manometer gebrauchsfertig.

Je nach dem Druckgebiet, in welchem Messungen gemacht werden sollen, hat man das Verhältnis zwischen dem Volum der Röhre und dem des Gefäßes zu wählen. Auch ist es zweckmässig, die Röhre an ihrem oberen Ende etwas zu erweitern, sodass bei den höchsten zu messenden Drucken das Quecksilber eben in die Nähe der Erweiterung gelangt; man kann dadurch das Manometer viel kürzer gestalten.

Als Füllung des Manometers dient trockener Wasserstoff, dessen Volumverhältnisse von Regnault, Amagat u. a. genau untersucht worden sind. Man berechnet aus der Ablesung des Quecksilbers im Manometer das Volum v , auf welches das Gesamtvolum V des Wasserstoffs zusammengepresst ist; das Verhältnis beider gäbe

den Druck in Einheiten des beim Zuschmelzen des Manometers herrschenden Druckes B , falls das Boylesche Gesetz gültig wäre.

Wir hätten demnach $p = \frac{VB}{v}$ wo p in gleichem Masse (z. B. cm Quecksilber) erscheint, wie B gemessen ist.

Wegen der Abweichung der Gase vom Boyle'schen Gesetz ist noch eine Korrektur anzubringen, welche beim Wasserstoff eine besonders einfache Gestalt annimmt. Für dieses Gas gilt nämlich in grosser Annäherung die Gleichung $p(v-b) = BV$, wo b eine von der Temperatur wesentlich unabhängige Konstante ist. Reduziert man das Anfangsvolum V auf den Druck von 76 cm Quecksilber und nennt dieses Volum V_0 , so gilt, wenn der Druck in Atmosphären (gleich 76 cm Quecksilber) gemessen wird, für die Berechnung des Druckes p aus dem gemessenen Volum v die Formel

$$p = \frac{1}{\frac{v}{V_0} - 0.00069} \text{ Atmosphären.}$$

Vorausgesetzt ist, dass die Messung bei derselben Temperatur geschieht, wie die Bestimmungen von V_0 .

Was den Einfluss der Temperatur anlangt, so ist er ziemlich verwickelt und es ist daher am besten, immer bei derselben Temperatur (z. B. 20°) zu arbeiten, bei welcher das Manometer hergestellt worden ist. Es ist dies um so leichter zu erreichen, als man jedenfalls für einigermaßen genaue Messungen das Manometer mit einem Wassermantel umgeben wird, um seine Temperatur konstant zu halten und sicher bestimmen zu können. Ein solcher Mantel, am bequemsten in der Form eines Liebig'schen Kühlers, durch welchen man Wasser von der gewünschten Temperatur fließen lässt, ist auch bei der Herstellung anzuwenden.

Bei der Berechnung des durch die Kapillarröhre übertragenen Druckes hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass in dem Manometer das Quecksilber höher steht, als im eisernen Cylinder und dessen hydrostatischen Druck hinzuzufügen.

Federmanometer. Viel bequemer im Gebrauch, aber auch weniger genau als die Gasmanometer sind die auf elastischer Formänderung beruhenden Federmanometer. Es sind dies ring- oder halbkreisförmig gestaltete Hohlkörper aus elastischem Metall; a aus Neusilber für geringere, b aus Stahl für starke Drucke (Fig. 74 a. f. S.). Wird auf das Innere solcher Körper (das am besten mit Paraffinöl gefüllt ist, damit der Eintritt ätzender Gase vermieden wird) ein Druck

ausgeübt, so strecken sie sich und das freie Ende macht eine Bewegung, welche dem Druck annähernd proportional ist¹⁾. Gewöhnlich wird diese

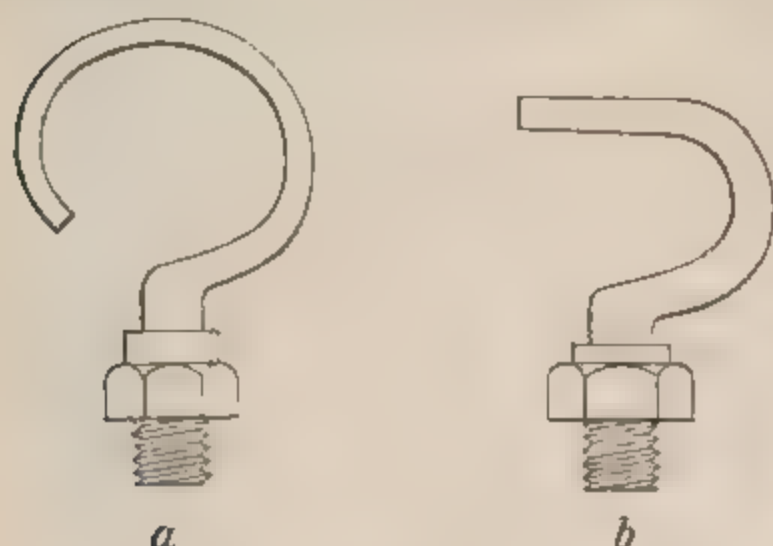


Fig. 74

Bewegung durch Zahn und Trieb auf einen Zeiger übertragen, dessen toter Gang durch eine kleine Gegenfeder aufgehoben wird. Diese zwar bequeme aber ziemlich grobe Ablesung kann im Laboratorium durch einen längeren Zeiger ersetzt werden, dessen Stellung zu einer festen Skala mit beliebiger Genauigkeit mittelst Lupe

oder Mikroskop bestimmt werden kann. Oder man befestigt am Zeiger eine kleine Skala und liest deren Lage zum Kreuzfaden im Okular des Mikroskops ab; wird an Stelle des Kreuzfadens ein Mikrometer im Okular verwendet, so kann die Genauigkeit noch weiter gesteigert werden.

Weniger bequem wegen der Notwendigkeit eines sehr festen Aufbaues, aber wohl noch empfindlicher ist die Ablesung mit Fernrohr und Skala, indem man am freien Ende des Manometers einen Spiegel befestigt und dessen Lagenänderungen in der Weise abliest, dass man das Spiegelbild einer entfernt aufgestellten Skala mit dem Fernrohr beobachtet. Zur Kontrolle der gegenseitigen Lage von Spiegel und Skala befestigt man am Körper des Instruments einen festen Spiegel neben dem beweglichen.

Im allgemeinen ist es nicht zweckmässig, die Genauigkeit in der Ablesung der Federmanometer zu weit zu treiben. Infolge der elastischen Nachwirkung kommt die Feder, nachdem sie einen Druck erfahren hat, nach der Aufhebung des Druckes nur sehr langsam auf ihren Anfangspunkt zurück. Hierdurch wird in die Ablesungen eine Unsicherheit gebracht, welche eine weitergehende Genauigkeit illusorisch macht. Für jedes Federmanometer muss die Beziehung zwischen Ablesung und Druck experimentell ermittelt werden. Man benutzt dazu hydrostatische oder Gasmanometer und bestimmt eine

¹⁾ Über die Messung kleiner Drucke nach diesem Prinzip unter Verwendung von elastischen Metallblechen vergl. Dieterici Wied. Ann. 58, 838 (1899), wo sich auch Hinweise auf ältere Arbeiten von Kohlrausch, Kirchhoff, Röntgen und Wien finden.

hinreichend grosse Anzahl Punkte, um die zwischen ihnen liegenden Werte graphisch oder rechnerisch interpolieren zu können. Bei dieser Gelegenheit erfährt man auch, indem man die Bestimmungen einmal bei steigenden, das andere Mal bei abnehmenden Drucken ausführt, den Betrag der elastischen Nachwirkung.

Kolbenmanometer. Nach dem Prinzip der hydraulischen Presse kann man für hohe Drücke sehr brauchbare Manometer herstellen, welche den Druck in Gewichtseinheiten zu bestimmen gestatten. Ein solches Manometer besteht aus einem sorgfältig abgedrehten Cylinder, welcher gut passend in die Bohrung eines Hohlkörpers eingeschliffen ist, der auf einem Dreifuss mit Stellschrauben angebracht ist. Der Cylinder trägt an seinem oberen Ende eine kreisförmige Platte, auf welche die Gewichte gelegt werden. Man füllt den Hohlkörper mit schwer flüssigem Öl (flüssigem Paraffin oder schwerem Maschinen-Schmieröl), setzt den Cylinder mit seiner Platte ein und belastet letztere bis zu dem beabsichtigten Betrage. Die Belastung muss sorgfältig centriert werden, sodass ihr Schwerpunkt in die senkrecht stehende Achse des Cylinders fällt. Um dies zu erleichtern, ist zweckmässig die Platte mit eingedrehten Kreisen zu versehen. Die richtige Lage der Belastung erkennt man daran, dass der Cylinder um seine Achse frei drehbar wird und in keiner Weise klemmt. Dann führt man den Druck mittelst der kupfernen oder stählernen Kapillare k zu, wobei man den Stempel von Zeit zu Zeit ein wenig um seine Achse hin und her dreht, um etwaige Reibungswiderstände zu überwinden. In dem Augenblick, wo der dem Gewicht entsprechende Druck erreicht ist, wird der Cylinder gehoben und führt gewöhnlich eine kleine Drehbewegung aus.

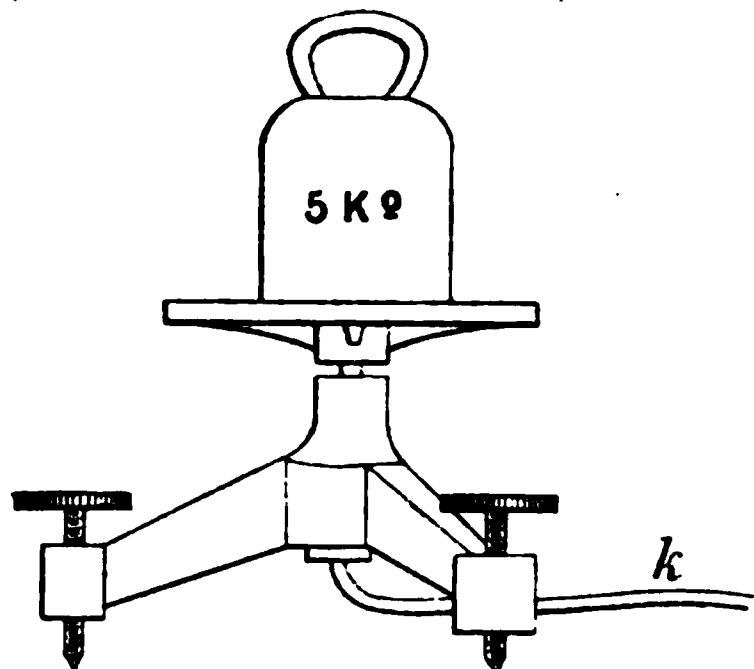


Fig. 75.

Der Druck p wird in Atmosphären nach der Formel

$$p = \frac{g}{1033 q}$$

berechnet, wo g das Gewicht (Cylinder, Platte und Auflagegewicht) in Grammen, q der Querschnitt πr^2 (r = der Halbmesser des Cylinders) in Centimeter ist und 1033 das Gewicht in g darstellt, welches auf 1 cm² wirkend den Druck einer Atmosphäre ergibt.

Auf die Änderung dieser Grösse mit der Schwerekonstante wird in den seltensten Fällen Rücksicht zu nehmen sein.

Man wird das Kolbenmanometer in erster Linie zum Aichen von Federmanometern benutzen. Bei sehr hohen Drucken (bis 3000 Atm.) ist das Kolbenmanometer nur schwierig dicht und gleichzeitig leicht beweglich zu erhalten. Man wendet dann Aichmethoden an, die auf der bekannten Kompressibilität von Flüssigkeiten z. B. Wasser beruhen. Vergl. darüber z. B. Amagat, Journ. phys. chim. (6) **29**, 77 u. 505 (1893) u. Tammann, Wied. Ann. **68**, 553 (1899).

Achstes Kapitel.

Volum und Dichte.

Allgemeines. Bestimmungen des Volums werden zu mancherlei Zwecken ausgeführt. In manchen Fällen, wie bei der Herstellung und Benutzung von Titrierflüssigkeiten kommt es unmittelbar auf diese Grösse an; in anderen dient die Kenntnis des Volums zur Ableitung anderer Grössen, unter denen das spezifische Volum oder die Räumigkeit, d. h. das Volum in ccm eines g und die spezifische Masse oder die Dichte, d. h. die Masse in g eines ccm obenan stehen. Denn da von allen Eigenschaften der Materie die Masse (relativ) am unveränderlichsten ist, lässt sich der Betrag anderer Eigenschaften (soweit diese der Stoffmenge proportional sind) am vorteilhaftesten in Bezug auf die Einheit der Masse oder, was hier praktisch dasselbe ist, die Einheit des Gewichtes definieren, da für einen gegebenen Ort Masse und Gewicht streng proportional sind. Aus diesem Grunde wird die spezifische Masse auch spezifisches Gewicht genannt.

Als theoretische Volumeinheit gilt das Kubikcentimeter, ccm, der Raum eines Würfels, dessen Seite 1 cm lang ist. Es war bei dem Entwurf des metrischen Systems beabsichtigt, die Masseneinheit als die Masse von einem Kubikcentimeter Wasser bei 4° C. zu definieren und das Urkilogramm in Paris ist seinerzeit dieser Absicht gemäss hergestellt worden. Nachdem sich aber erwiesen hatte, dass der Vergleich zweier Kilogramm Massen oder zweier Volumina sich sehr viel genauer bewerkstelligen lässt, als die Ermittlung der definitionsgemassen Masse von einem Kubikdecimeter Wasser im Zustande der grössten Dichte, hat man sich entschlossen, das vorhandene

Urkilogramm als die Massennorm anzusehen und auf die Definition mit Bezug auf die Längeneinheit zu verzichten. Immerhin ist aber die beabsichtigte Beziehung in jenem Urkilogramm mit einem solchen Grade von Genauigkeit verwirklicht worden, dass man für die meisten Zwecke sich an sie halten und als Kubikcentimeter den Raum von einem Gramm Wasser bei $+ 4^{\circ}$ C. bezeichnen kann. Denn nach den neuesten sehr sorgfältigen Bestimmungen haben die Dichte und die Räumigkeit von Wasser bei 4° die Werte $0.99995 \frac{\text{g}}{\text{ccm}}$ resp. $1.00005 \frac{\text{ccm}}{\text{g}}$ (mit einem Fehler von ± 2 in der letzten Decimale). Die Abweichung vom theoretischen Wert 1 beträgt mithin nur 0.05% .

Da der mittlere Fehler einer Volumbestimmung wegen des Einflusses, den Temperatur, Druck, thermische Volumnachwirkungen der Gefässe etc. haben, nur schwierig kleiner als 0.1% gemacht werden kann, so spielt die obige Abweichung vom theoretischen ccm nur sehr selten eine Rolle. Im folgenden soll daher unter 1 ccm stets der Raum von 1 g Wasser von 4° verstanden werden.

Volummessung. Bestimmungen des Volums werden in Fällen, wo irgendwelche Genauigkeit erforderlich ist, stets auf solche des Gewichts übergeführt, indem man die zu messenden Räume mit einer passenden Flüssigkeit füllt, deren Gewicht bestimmt wird. Als Flüssigkeiten dienen so gut wie ausschliesslich Wasser und Quecksilber.

Beide haben ihre Vorzüge und Nachteile. Wasser ist leicht genügend rein zu erhalten und es kostet keine grosse Mühe, Hohlräume mit Wasser völlig anzufüllen, da die Benetzung dabei hilfreich ist. Quecksilber ist etwas schwieriger zu reinigen und benetzt die meisten Stoffe nicht ¹⁾. Wenn der zu messende Raum scharfe Winkel und Ecken hat, so hindert die starke Oberflächenspannung des Quecksilbers sehr die vollständige Ausfüllung. Dagegen gewährt das Quecksilber, da es nicht benetzt, die Möglichkeit, bestimmte Flüssigkeitsmengen abzumessen und zu übertragen, wodurch viele Volumbestimmungen erleichtert werden. Endlich ist das Quecksilber unentbehrlich bei der Ausmessung sehr kleiner Räume durch Gewicht, denn da es bei gleichem Volum 13.6 mal so schwer ist wie Wasser, so werden die Wägefehler in entsprechendem Masse vermindert.

Bei derartigen Bestimmungen kann man in den seltensten Fällen bei 4° und im leeren Raum arbeiten und muss daher die unter gewöhnlichen Umständen gemachten Messungen reduzieren.

¹⁾ Quecksilber benetzt viele Stoffe, u. a. Glas, wenn deren Oberfläche durch Evakuieren oder Erhitzen vollständig von der adsorbierten Gasschicht befreit ist.

Über die Dichte und die Räumigkeit luftfreien Wassers bei verschiedenen Temperaturen giebt die nachstehende Tabelle Auskunft¹⁾. Sie bezieht sich auf die durch das Wasserstoffthermometer definierte Temperatur.

	Dichte	Räumigkeit
0	0,999 868	1,000 132
1	9 927	0 073
2	9 968	0 032
3	9 992	0 008
3.98	1,000 000	0 000
5	0,999 992	0 008
6	9 968	0 032
7	9 929	0 071
8	9 876	0 124
9	9 808	0 192
10	9 727	0 273
11	9 632	0 368
12	9 525	0 476
13	9 404	0 596
14	9 271	0 729
15	9 126	0 874
16	0,998 970	1,001 031
17	8 801	1 200
18	8 622	1 380
19	8 431	1 571
20	8 230	1 773
21	8 019	1 985
22	0,997 797	1,002 208
23	7 564	2 441
24	7 322	2 685
25	7 071	2 938
26	0,996 810	1,003 201
27	6 539	3 473
28	6 259	3 755
29	0,995 971	1,004 045
30	5 673	4 346
31	5 367	4 655

¹⁾ Thiesen, Scheel und Diesselhorst. Wied. Ann. 60, 340 (1897). Für lufthaltiges Wasser sind die letzten Decimalen der Dichte zwischen 0° und 13° um 3 Einheiten, zwischen 14° und 17° um 2 Einheiten, bei 18° und 19° um eine Einheit zu verkleinern (resp. die Räumigkeiten um ebensoviel zu vergrößern); von 20° aufwärts sind die Unterschiede unmerklich. Marek, Wied. Ann. 44, 172.

	Dichte	Räumigkeit
32	5 052	4 972
33	0,994 729	1,005 299
34	4 397	5 634
35	4 058	5 978
36	0,993 710	1,006 330
37	3 354	6 690
38	0,992 991	1,007 058
39	2 620	7 435
40	2 241	7 819

Bezeichnet man die Räumigkeit mit r_t , so enthält ein Raum, welcher bei der Temperatur t die Masse von G Grammen Wasser fasst, $r_t \times G$ ccm. Will man dagegen ein Volum von V ccm herstellen, so bedarf man dazu $V \times d_t$ Gramm Wasser, wenn mit d_t die Dichte des Wassers bei t^0 bezeichnet wird. Die Masse des Wassers wird durch eine Wägung bestimmt (vergl. Seite 59), wobei das Gewicht auf den luftleeren Raum bezogen werden muss (vergl. Seite 52).

Von Mohr ist seinerzeit als Volumeinheit das Volum von 1 g Wasser von 17.5^0C . mit Messinggewichten in der Luft gewogen, vorgeschlagen worden, und diese Mohrsche Einheit wird noch heute bisweilen bei der Herstellung massanalytischer Geräte benutzt. Da ein scheinbares Gramm Wasser unter diesen Umständen gewogen 1.0011 g beträgt, und das Volum um 0.0013 grösser ist als bei 4^0 , so ist die Mohrsche Einheit das 1.0024fache der wahren Einheit, d. h. ein Mohrsches Liter ist um 2.4 ccm zu gross. Durch die im Gange befindliche Aichung der massanalytischen Geräte wird diese Abweichung beseitigt werden, indem wahre ccm der Aichung zu Grunde gelegt werden sollen.

Die nachstehende Tabelle enthält die scheinbaren Gewichte (d. h. gewogen mit Messinggewichten in Luft von mittlerer Feuchtigkeit), eines ccm destillierten (lufthaltigen) Wassers, sowie die Volumina eines scheinbaren Gramms Wasser bei Zimmertemperaturen: (S. Tab. a. f. S.)

Wendet man Quecksilber an, so ist es von Wichtigkeit, reines Metall zu benutzen, um aus dem Gewicht das Volum berechnen zu können. Die Dichte des Quecksilbers (die Masse eines ccm) hat bei 0^0 den Wert 13.5950, die Räumlichkeit den Wert 0.073557. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers beträgt zwischen 0^0 und Zimmertemperatur 0.0001817. Ist daher G das in Luft mit

Temp.	Scheinbares Gewicht eines ccm Wasser	Volum eines schein- baren Gramms Wasser
10°	0.9986	1.0014
11	85	15
12	84	16
13	83	17
14	82	18
15	81	19
16	79	21
17	77	23
18	76	24
19	74	26
20	72	28
21	70	30
22	67	33
23	65	35
24	63	37
25	60	40

Messinggewichten bestimmte Gewicht des Quecksilbers, welches bei t° einen Raum V ausfüllt, so enthält dieser Raum

$$V = 0.07351 (1 + 0.000182 t) G \text{ ccm}$$

Soll ein Raum von V ccm hergestellt werden, so sind dazu

$$G = 13.603 (1 - 0.000182 t) V$$

scheinbare Gramme Quecksilber erforderlich.

Reinigung des Quecksilbers. Um die elektropositiveren Metalle: Zink, Blei etc., zu entfernen, schüttelt man das Quecksilber in einem Scheidetrichter mit einer ca. 5%igen Lösung von Mercuronitrat, der etwas Salpetersäure zugesetzt wird, um die Fällung von basischem Mercuronitrat zu verhindern. Man schüttelt — je nach dem Grade der Verunreinigung — bis zu einer halben Stunde und lüftet in der ersten Zeit des Schüttelns von Zeit zu Zeit den Stöpsel. Das so behandelte Quecksilber ist für die meisten Zwecke rein genug. Man schüttelt darauf das Quecksilber wiederholt mit destilliertem Wasser durch und trocknet es mit Fliesspapier. Leitungswasser darf zum Abspülen des Quecksilbers nicht benutzt werden, da sich dann eine schwierig zu entfernende Schicht von Kalomel bilden kann. Um derartige fest haftende Schichten mechanisch zu entfernen, sowie um die letzten Reste des Wassers wegzunehmen, giesst man das Quecksilber durch einen drei- bis vierfachen Fliesspapiertrichter, in

dessen Spitze einige Löcher mit einer Stecknadel gebohrt sind. Ein anderer sehr bequemer Weg, trockenes Quecksilber zu erhalten, bei welchem es gleichzeitig einer nochmaligen Reinigung unterworfen wird, besteht darin, dass man das vorgereinigte Metall in einem sehr feinen Strahle durch eine 60—100 cm hohe Schicht einer mit Salpetersäure angesäuerten Mercuronitratlösung fließen lässt, die in beistehend gezeichnetem Apparat enthalten ist.

T ist ein zu einer feinen Spitze ausgezogener Trichter, aus welchem das Quecksilber in die Röhre *R* tritt. An diese ist unten ein dickwandiges Rohr von 1—2 mm Weite angeschmolzen und wie die Figur zeigt, gebogen; das Quecksilber sammelt sich im unteren Teile, die Tröpfchen vereinigen sich, und das Metall fließt trocken bei *a* in derselben Masse ab, wie oben neues hinzukommt. Die Erhebung von *a* ist so zu bemessen, dass die Quecksilbersäule im weiteren Teil des Rohres mindestens 5 cm hoch steht, nachdem das Ganze mit der Säure gefüllt ist. Die Röhre ist mit Bindendraht an der Stange eines Stativs befestigt, dessen Bodenplatte mit einem erhöhten Rande versehen wird, um vorbeigelaufenes Quecksilber zusammenzuhalten. Der Apparat hat den Übelstand, dass man an Stelle des eingegossenen eigenen reinen Quecksilbers das eventuell verunreinigte des Vorgängers erhält.

Um Quecksilber von Silber und Gold zu reinigen, muss es destilliert werden. Hierzu dient zweckmässig der in Fig. 77 abgebildete einfache Apparat (Hullett). Das zu reinigende Quecksilber wird aus dem Rundkolben *A* in die Vorlage *R* unter möglichst niedrigem Druck (Wasserluftpumpe) destilliert. Um die Wärme besser auszunutzen, kann

über das Sand- oder Asbestbad, auf dem *A* steht, ein Becherglas *m*, mit abgebrochenem Boden gestülpt werden, das oben mit einer Asbestscheibe bedeckt wird. Durch das mit Schrauben-

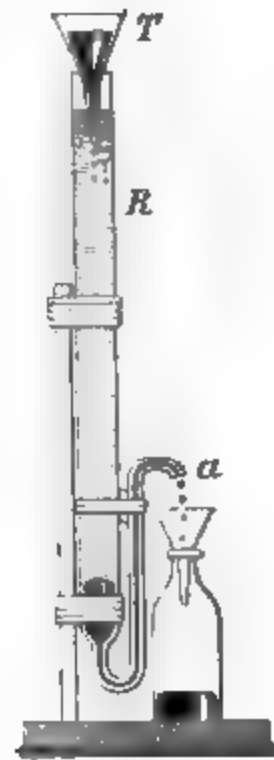


Fig. 76.

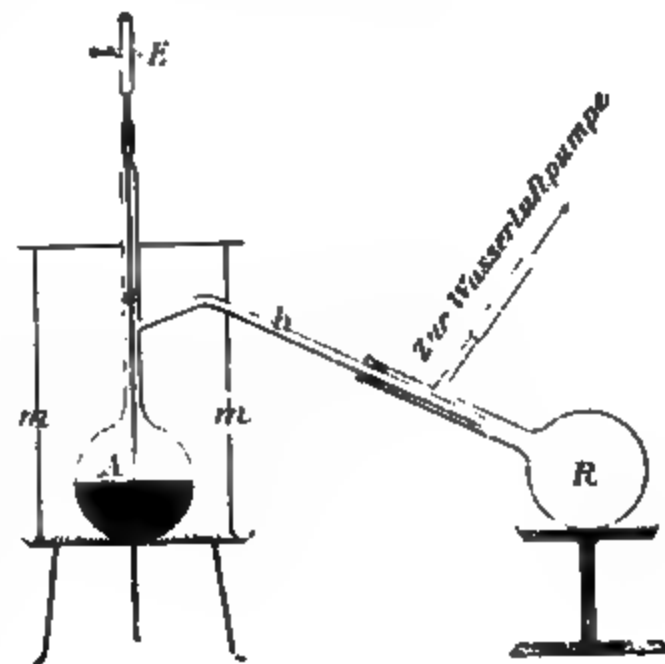


Fig. 77.

quetschhahn versehene Gummirohr *E* wird in das Rohr *a*, dessen unteres kapillar ausgezogenes Ende in das Quecksilber mündet, ein langsamer Strom trockenen (Chlorcalcium, Watte) Stickstoffs oder Kohlendioxyds eingeleitet. Man normiert die Flammenhöhe so, dass die Kondensationsgrenze etwa bei *b* liegt und kann dann ca. 200 g Quecksilber pro Stunde destillieren. Beim Destillieren beobachtet man zuweilen im Rohr *b* ein intensives grünes Aufleuchten, besonders wenn durch stärkeres Erhitzen die Kondensationsgrenze nach unten getrieben wird.



Fig. 78.

Verunreinigte Quecksilberreste sammelt man in einer Flasche mit Mercuronitratlösung, die man von Zeit zu Zeit durchschüttelt. Da das Mercuronitrat die Neigung hat, Glasstopfen zu verkleben, schmiert man diese mit ein wenig Vaseline ein.

Zum Sammeln von verspritztem Quecksilber dient die in Fig. 78 abgebildete Pipette, die man sich erforderlichenfalls jederzeit aus einem Reagensglas mit doppelt durchbohrtem Stopfen und zwei Glasröhren improvisieren kann.

Geräte zur Volumbestimmung¹⁾. Zum Abmessen geringerer Flüssigkeitsmengen bis 100 ccm dienen Pipetten. Man benutze nur solche, welche einen mindestens 5 cm langen Schnabel haben (Fig. 79 links) und verwerfe unbedingt die Form mit kurzem Schnabel (Fig. 79 rechts), welche durch die an dem unteren Ende des Körpers aussen anhaftenden Flüssigkeitstropfen unkontrollierbare Fehler verursacht. Die oberen Enden der Pipetten lässt man bis zu einer Öffnung von 1—2 mm Weite in der Flamme zusammenfallen.



Fig. 79.

Die mit guten Pipetten erreichbare Genauigkeit einer Volummessung beträgt etwa $0.5^0 \infty$ des Pipetteninhalts. Die Genauigkeit der Ablesung weiter zu treiben hat selten Zweck, da dann anderweitige Fehlerquellen, wie Temperaturschwankungen, Volumnachwirkungen des Glases u. s. w. umständliche Korrekturen erfordern, welche den Hauptvorteil der Pipetten — das rasche Arbeiten — illusorisch machen. Da man in engen Röhren den Stand eines Flüssigkeitsmeniscus noch auf 0.5 mm, in weiteren auf ca. 1 mm mit bloßem Auge ablesen kann, so sollte der Hals der Pipette einen solchen

¹⁾ Genaue Angaben bei Wagner, Zeitschr. physik. Chem. 28, 193 (1899).

Durchmesser haben, dass 0.5 mm resp. 1 mm Änderung der Meniscushöhe einem halben Promille des Pipetteninhaltes entsprechen. Diese Forderung würde zu folgenden Werten der maximal zulässigen Durchmesser des Pipettenhalses führen: wenn $V = 1$ ccm, $d = 1$ mm; für $V = 10$ ccm, $d = 3$ mm; $V = 100$ ccm, $d = 8$ mm.

Pipetten werden fast ausnahmslos auf Ausfluss benutzt, d. h. sie sind so graduiert, dass das angegebene Flüssigkeitsvolum austritt, wenn man sie bis zum Striche füllt, und auslaufen lässt. Dieses Volum hängt von der nachbleibenden Benetzung ab, und man muss, um möglichst genau zu messen, folgendes beachten. Wenn eine Pipette eine sehr grosse Ausflussöffnung besitzt, sodass ihr Inhalt schnell abfließt, so ist die nachbleibende Benetzung erheblich und ziemlich veränderlich. Nimmt die Geschwindigkeit des Ausflusses ab, so wird auch die Benetzung geringer, und unterhalb einer bestimmten Geschwindigkeit erreicht die Benetzung ein weiterhin nur innerhalb enger Grenzen schwankendes Minimum. Erfahrungsmässig ist dieses Minimum sicher erreicht, wenn die Zeit des freiwilligen Ausflusses mindestens vierzig Sekunden beträgt. Man lässt daher die vom Verfertiger gewöhnlich zu weit gelieferte untere Öffnung der Pipette in der Flamme zusammenfallen (wobei gleichzeitig eine erwünschte Verstärkung eintritt), bis diese Ausflusszeit erreicht ist. Dasselbe kann man natürlich auch erreichen, wenn man den Finger an der Halsöffnung nur so wenig lüftet, dass die gewünschte Ausflusszeit erreicht ist. Dieses Verfahren ist unerlässlich, wenn die (enghalsige) Pipette die Neigung zeigt, an der Verbindungsstelle von Hals und Hohlraum einen Tropfen entstehen zu lassen. Durch sehr langsames Ausfliessenlassen der ersten Flüssigkeitsportion kann man diese Unart unschädlich machen.

Ein zweiter Punkt ist die Beendigung des Auslaufens. Lässt man dieses mit frei in der Luft gehaltener Spitze erfolgen, so bleibt schliesslich ein Tropfen hängen, dessen Grösse von Zufälligkeiten abhängig ist. Der Tropfen wird kleiner, wenn man die Spitze der Pipette beim Auslaufen an die Gefässwand anlegt; seine Grösse hängt dann von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit ab. Die genauesten Ergebnisse erhält man, wenn man bei an die Gefässwand gelegter Spitze auslaufen lässt, dann in die Pipette bläst, während die Spitze noch anliegt und unter Blasen die Spitze abhebt. Das Auslaufen pflegt dann so vollständig zu sein, als es sich in angemessener Zeit nur bewerkstelligen lässt. Anstatt durch Ausblasen mit dem Munde kann der letzte Tropfen sauberer und häufig zweckdienlicher dadurch entfernt werden, dass man den Pipettenkörper

mit der Hand erwärmt, während die Halsöffnung mit dem Finger verschlossen ist.

Die Pipetten sind meist nicht mit Rücksicht auf diese Art der Behandlung graduirt. Man muss sie daher, bevor man sie in Gebrauch nimmt, mit Wasser auswägen und das gefundene Volum statt des nominellen in Rechnung bringen. Will man die der Aufschrift entsprechende runde Zahl genau haben, so ist es am zweckmässigsten, Pipetten ohne Strichmarke zu kaufen, und diese selbst anzubringen.



Man beginnt damit, die ungefähre Lage der Strichmarke zu ermitteln, klebt dann über und unter derselben etwa in einer Entfernung von 2 cm je ein Streifchen gummiertes Papier rings um den Hals (Fig. 80), wobei man darauf achtet, dass die oberen Ränder der Streifen möglichst senkrecht zur Achse der Pipette sind. Man misst dann die Volumina der Pipette bis zur oberen und unteren Papiermarke ein- oder einigemal durch Auswägen mit Wasser, indem man die Pipette bis zur Marke füllt und unter Beachtung der oben erwähnten Vorsichtsmassregeln

Fig. 80. in ein tariertes Wagegläschen auslaufen lässt. Unter der

Annahme, dass der Hals zwischen den beiden Papiermarken praktisch cylindrisch ist, kann man aus den beiden Wägungen den richtigen Ort der Marke finden. So sei bei den Wägungen mit einer 10 ccm Pipette oben 10.132 g, unter 9.908 g gefunden worden. Die Temperatur des Wassers betrug 19.5°. Das scheinbare Gewicht von 10 ccm Wasser von 19.5° ist nach Seite 130 = 9.973 g. Der Abstand der oberen Ränder beider Papiermarken von einander wurde durch einen angelegten Millimetermassstab (oder unter Zuhilfenahme eines Zirkels) zu 46.5 mm ermittelt. Die Marke muss mithin

$$\frac{9.973 - 9.908}{10.132 - 9.908} \times 46.5 = 13.5 \text{ mm}$$

oberhalb der unteren Marke, oder 33.0 mm unterhalb der oberen liegen. An der berechneten Stelle wird wieder ein Papierring angeklebt, und vor dem definitiven Anbringen des Striches das Volum bis zur richtigen Marke durch Auswägen kontrolliert. Ist die Papiermarke richtig angebracht, so erwärmt man den Hals ein wenig, überzieht ihn mit geschmolzenem Wachs und radiert ringsum einen Strich mit einer Messerschneide ein, wobei der obere Rand des mittleren Papierstreifens, als Führung dient. Man ätzt kurze Zeit mit Flusssäure, da bei zu langem Ätzen der Hals an dieser Stelle leicht abbricht.

Während man für die Pipetten von 5 ccm und darüber hinaus die im Handel üblichen Formen gut benutzen kann, sind die 1 und 2 ccm-Pipetten für genaue Messungen unbrauchbar. Man kann sich überzeugen, dass man mit Pipetten von diesem Inhalt bei einiger Sorgfalt auf 1 mg Wasser genau messen kann, wenn sie geeignete Form haben. Eine brauchbare Gestalt ist beistehend in natürlicher Grösse abgebildet. Der Schnabel der Pipette wird aus demselben Rohr gezogen, welches den Körper bildet, der Hals, der etwa 1 mm weit sein soll, wird angesetzt. Wesentlich ist, den Schnabel schlank, schwach kegelförmig verlaufend, aber nicht zu dünn im Glase zu halten; die Spitze wird durch ganz kurzes Erwärmen in der Flamme etwas eingezogen (wodurch sie sehr an Dauerhaftigkeit gewinnt) und so reguliert, dass der freiwillige Ausfluss des Inhaltes etwa $\frac{3}{4}$ Minute dauert. Bei diesen Pipetten ist die oben angegebene Behandlung mit Ausblasen, während die Spitze die Wand berührt, durchaus notwendig, wenn man genaue Abmessungen erlangen will. Um ein Beispiel zu geben, seien die Gewichte bei aufeinanderfolgenden Messungen mittelst einer 1 ccm-Pipette mitgeteilt: 0.9995, 0.9990, 0.9998, 0.9997.

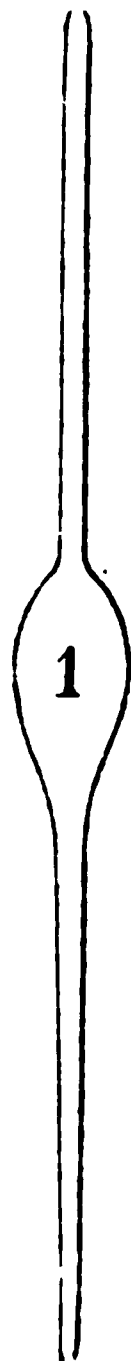


Fig. 81.

Bei Zimmertemperatur hergestellte Pipetten behalten bei allen im Zimmer vorkommenden Temperaturen praktisch dasselbe Volum: der Einfluss der Ausdehnung des Glases erreicht erst für etwa 40° Temperaturunterschied den Betrag von $1^{\circ}/_{100}$ des Pipetteninhaltes.

Eine grosse Unbequemlichkeit an den Pipetten wie den anderen auf Ausfluss geachten Massgefässen ist ihre Neigung, fettig zu werden, wodurch die regelmässige Benetzung aufhört. Ein sicheres Mittel, solche Pipetten in Ordnung zu bringen, ist eine nötigenfalls erwärmte Lösung von etwas Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure. Auch warme Natronlauge löst organische Fette leicht auf. Man saugt (Schutzrohr) die Reinigungsflüssigkeiten bis über die Marke auf, lässt nach einiger Zeit durch den Hals ablaufen und spült wiederholt mit destilliertem Wasser nach.

Die meiste Schuld am Fettigwerden, trägt die Berührung des Pipettenhalses mit dem Munde. Das Fett stammt häufig auch aus dem destillierten Wasser, welches fetthaltig wird, wenn die Dichtungen der Destillierblase und Dampfrohre, wie gewöhnlich, mit ölgetränkter Pappe bewirkt worden sind. Man soll bei Neuanschaffungen und

Reparaturen streng darauf sehen, dass keine fetthaltigen Dichtungen angewendet werden, da man sonst wochenlang sich mit Fettspuren im destillierten Wasser zu plagen hat.

Pipetten bewahrt man am besten mit dem Schnabel nach oben in Standcylindern auf, deren Boden mit Filtrierpapier bedeckt ist. Die in den Pipetten befindlichen Flüssigkeitsreste ziehen sich dann in das Papier, und man hat die Geräte bald trocken. Man soll es sich zur Regel machen, jede Pipette, wenn sie nicht unmittelbar hernach für dieselbe Lösung gebraucht werden soll, sofort nach dem Gebrauch mit Wasser auszuspülen und das Spülwasser durch den Hals abfliessen zu lassen. Man erspart sich dadurch manche „unerklärliche“ Abweichung beim Experimentieren und kann das Fettigwerden des Halses stark hintanhalten.

Zur Abmessung beliebiger Flüssigkeitsvolumen zwischen gegebenen Grenzen dienen geteilte cylindrische Röhren mit Hahn, Büretten. Die Ablesungen an ihnen sind wegen des grösseren Querschnittes weniger genau, als die an Pipetten.

In neuerer Zeit erhält man im Handel Büretten, welche so sorgfältig hergestellt sind, dass ihre Fehler innerhalb einiger Hundertstel ccm bleiben, wenn man vor der Ablesung etwa $\frac{1}{2}$ Minute wartet. Trotzdem ist es notwendig, jede zu wissenschaftlichen Zwecken benutzte Bürette auf ihre Genauigkeit zu prüfen. Dies geschieht leicht und schnell mittelst folgenden Apparates.

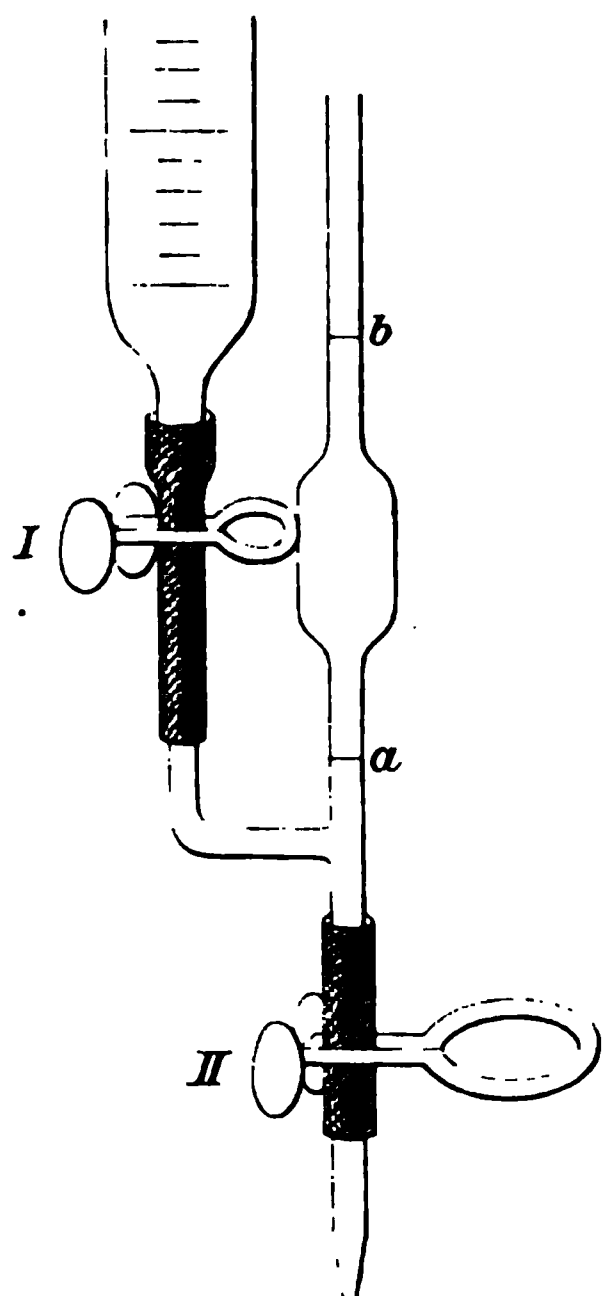


Fig. 82.

An Stelle der Ausflussspitze wird am unteren Ende der Bürette die Kalibrirvorrichtung *a b* befestigt (Fig. 82), welche wesentlich aus einer Pipette von 1 oder 2 ccm Inhalt (bequem ist wohl ausschliesslich die letztere Grösse) zwischen den Marken *a* und *b* mit einem seitlich angesetzten Rohr besteht, und deren Inhalt zwischen den Strichmarken nach Seite 134 auf eine runde Zahl gebracht wird. Sehr praktisch ist es über und unter *b* einige Teilstriche anzubringen, deren Abstand 1 mm³ entspricht. Man füllt (nach sorgfältiger Entfettung!) die Bürette und sämtliche Röhren blasenfrei mit Wasser, stellt dieses in der Bürette

alle Röhren blasenfrei mit Wasser, stellt dieses in der Bürette

durch den Quetschhahn *I* auf den Nullstrich, durch den Quetschhahn *II* in der Pipette auf den Strich *a*, und lässt nun durch *I* soviel Wasser eintreten, bis es genau bei *b* steht. Die Ablesung an der Bürette wird notiert. Man lässt dann durch *II* genau bis *a* ausfliessen, füllt durch *I* wieder bis *b*, notiert die zweite Ablesung an der Bürette, und so fort, bis man zum untersten Teilstrich gelangt ist. Die Ablesungen an der Bürette geben dann unmittelbar die Stellen, an welchen der Inhalt derselben, vom Nullstrich ab gerechnet, genau die Werte 2, 4, 6, 8 ... ccm hat, und die Korrektur dieser Stellen besteht in dem Unterschied zwischen dem Nominalwert und dem abgelesenen. So sei beobachtet worden, 0, 1.98, 3.97, 5.99, 8.01, 10.04 etc., die Korrekturen sind dann folgeweise $+0.02$, $+0.03$, $+0.01$, -0.01 , -0.04 etc. Man schreibt diese Korrekturgrößen auf einen schmalen Streifen steifen Papiers, welchen man beim Gebrauch so neben der Bürette befestigt, dass jede Korrektur an der richtigen Stelle steht. Jede abgelesene Zahl an der Bürette wird dann mit der zugehörigen Korrektur versehen, ehe man sie aufschreibt. Die zwischenliegenden Werte werden einfach interpoliert. Zur Kontrolle der Kalibrierpipette kann man ferner das insgesamt abgeflossene Wasser wägen.

Auf die gleiche Weise kann man sich natürlich mit Hilfe einer richtigen Kalibrierpipette eine korrektionsfreie Bürette herstellen. Man befestigt zu diesem Zweck mittels Gummiringe oder Draht einen in mm geteilten Glasstreifen mit der Teilung nach innen an der (ungeteilten) Bürette, und bestimmt die Längen, welche den Multipla des Kalibrierpipettenvolumens entsprechen. Nach Maassgabe des Seite 12 und 37 Gesagten, führt man dann später die Teilung aus.

Für unsere Zwecke dienen fast ausnahmslos Büretten von 20 bis 30 ccm Inhalt, die in Zehntel geteilt sind; die Hundertstel werden geschätzt. Die besten Ablesungen erhält man an Büretten, welche auf der Rückseite den von Schellbach angegebenen schwarzweissen Streifen tragen. Sie geben bei der Betrachtung in auffallendem Licht das beistehende Bild, und der Punkt *a*, wo der Strich scharf eingeschnürt ist, gestattet eine sehr bequeme und scharfe Ablesung, die durch die Parallaxe nur wenig beeinflusst wird.



Fig. 83.

Büretten aus gewöhnlichem Glase liest man am besten gegen ein helles Fenster ab, wo der Meniskus schwarz auf hellem Grunde erscheint. Die Anwendung eines schwarzweissen Schirmes, den man hinter die Bürette hält, ist wenig ratsam, da die Lage des schwarzen

Meniskus sehr von der des Hintergrundes abhängig ist. Um überhaupt die Parallaxe zu vermeiden, merkt man sich einen fernen Gegenstand in der Sehlinie, mit dem man bei der Ablesung den Meniskus zur ungefähren Deckung bringt. Ferner kann man an die Rückwand der Bürette ein Stückchen Spiegel legen und so visieren, dass das Spiegelbild des Auges in der selben Höhe ist, wie der Meniskus. Als Ersatz für den „fernen Gegenstand“ kann endlich ein Papierstreifen dienen, der in dem gleichen Abstand, wie die Kubikcentimeterstriche der Bürette deutlich sichtbare Marken hat. Der Streifen wird in einiger Entfernung von der Bürette in angenähert richtiger Höhe vertikal an der Wand oder am Bürettenstativ angebracht. Man bringt beim Visieren den Meniskus mit der entsprechenden Stelle des Papierstreifens zur Deckung. Sehr bequem sind auch ringförmige Kubikcentimeterstriche.

Bei undurchsichtigen Flüssigkeiten benutzt man nicht den untersten Punkt, sondern den Rand des Meniskus zum Einstellen. Die Einstellung wird dadurch wesentlich ungenauer.

Bei physiko-chemischen Arbeiten sind fast immer viele Titra-

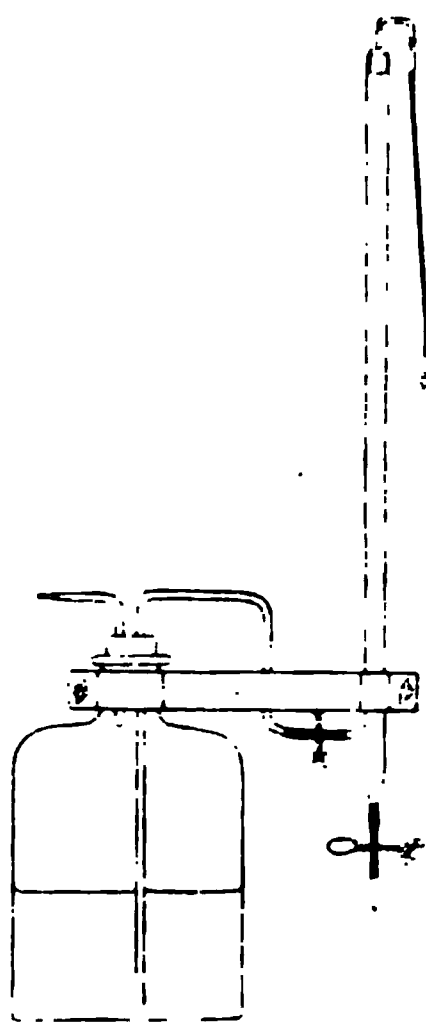


Fig. 84.

tionen derselben Art anzustellen, deren Ausführung durch eine passende Aufstellung der Titriervorrichtung sehr erleichtert wird. Eine Flasche von geeigneter Grösse trägt am Halse eine Messingfassung (Fig. 84), durch welche die Bürette aufrecht erhalten wird. Durch die eine Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens geht eine bis auf den Boden der Flasche reichende Röhre, welche mit der Bürette, die unterhalb des letzten Teilstriches ein seitliches Ansatzröhrchen trägt, durch Gummischlauch und Quetschhahn verbunden ist. Oben ist die Bürette mit einem durchbohrten Pfropfen verschlossen, von dem durch Vermittelung eines kurzen Glasrohres ein schmaler Gummischlauch mit Mundstück herabhängt. Die Bürette wird durch Saugen am letzteren unter Handhabung des einen Quetschhahns bis zum

Nullpunkt gefüllt. (Eine Vorrichtung zur automatischen Nullpunktseinstellung zeigt Fig. 86). Durch die andere Bohrung des doppelt durchbohrten Stopfens geht eine kurze, rechtwinklig gebogene Kapillare, welche die Verbindung mit der Aussenluft herstellt. Die Verdunstung ist so geringfügig, dass sie auch nach

Wochen und Monaten nicht messbar wird, nur muss nach jeder längeren Unterbrechung aus der Bürette eine Flüssigkeitsmenge von 5–10 ccm abgelassen werden, um etwaige Konzentrationsänderungen an der Ausflussöffnung unschädlich zu machen. Beim Nichtgebrauch hält man am besten die Bürette bis über den Nullstrich mit der Flüssigkeit angefüllt.

Hat man es mit Flüssigkeiten zu thun, welche gegen die Kohlensäure der Luft geschützt werden müssen (Kali, Barytwasser), so wird die Vorratsflasche sowie die Bürette mit einer Schutzröhre versehen, welche Natronkalk zwischen Wattepfropfen enthält. An der Bürette wird zweckmässig, um die Höhe des Aufbaues zu mindern, die Schutzröhre umgebogen und nach unten geführt (Fig. 85).

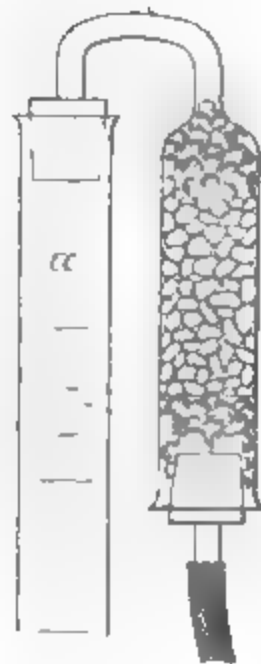


Fig. 85.

Bei Lösungen, wie Jod und Permanganat, welche nicht mit Kautschuk in Berührung kommen dürfen, wendet man Hahnbüretten an, und setzt einen Stutzen oberhalb des Nullstriches an. Das Heberrohr kommt in den mittleren Hals und mündet durch einen Stopfen in die Bürette; an den Stutzen kommt der Gummischlauch zum Ansaugen der Flüssigkeit. Beim Jod ist es gut, sich durch ein eingeschaltetes, mit groben Stücken Tierkohle gefülltes Rohr zu schützen. Man kann dann auch anstatt an der Bürette zu saugen in die Vorratsflasche mittels eines Gummiballs blasen. Einen sehr bequemen Aufbau hat die in Fig. 86 abgebildete Fleischer'sche Bürette. Die Sicherheit beim Titrieren lässt sich sehr erhöhen, wenn man an die Griffe der Glashähne 8 bis 10 cm lange Hebel anbringt, wie in Fig. 86 angedeutet ist.

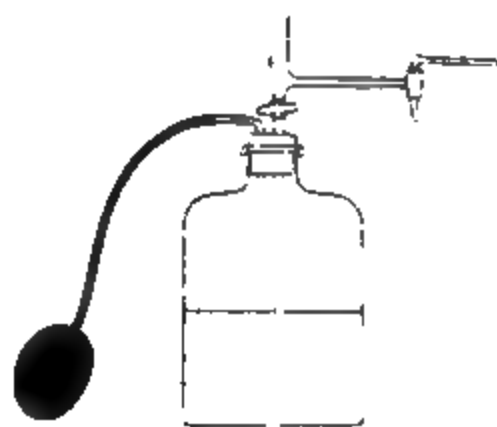


Fig. 86.

In manchen Fällen ist für eine einmalige Titration mehr Flüssigkeit erforderlich, als die Bürette fasst. Um das lästige nochmalige Füllen und Ablesen zu umgehen, wendet man alsdann Büretten an, welche oberhalb des Nullstriches den Körper einer Pipette von entsprechendem

Inhalt tragen. Am oberen Teil giebt eine Marke *b* einen zweiten Nullpunkt an. Es ist am bequemsten, den oberen Teil 20 ccm

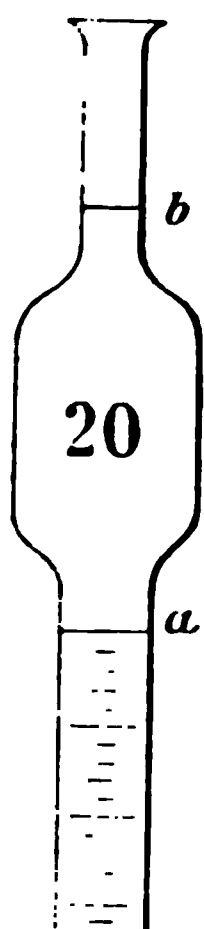


Fig. 87.

gross zu nehmen, wenn die Bürette 25 ccm fasst. Je nachdem man in dem Gebiet 0—25 oder in dem Gebiet 20—45 ccm zu arbeiten hat, füllt man die Bürette bis *a* oder bis *b* an, und kann auf diese Weise ohne erhebliche Vermehrung der Länge den Umfang nahezu verdoppeln.

Geteilte Pipetten. Für viele Zwecke, namentlich für schnelle Messungen von mässiger Genauigkeit, dienen geteilte Pipetten, die man kurz als Büretten mit angesetztem schmalem Hals und Schnabel bezeichnen kann. Abgebrochene Büretten können häufig zu ihrer Herstellung verwendet werden. Ein Schellbachstreifen vergrössert die Bequemlichkeit des Ablesens. Besonders von den kleinen 1—2 ccm grossen Messpipetten, die in 0.01 oder 0.02 ccm geteilt sind, kann man häufig vorteilhaften Gebrauch machen. Die im Handel befindlichen müssen meist durch erneutes Ausziehen mit einer hinreichend

schlanken und schmalen Ausflussspitze versehen werden, da diese nach der üblichen Herstellungsweise viel zu grob und dick für sauberes Arbeiten ist. Auch bedingt das gewöhnlich benutzte sehr dickwandige Rohr merkliche parallaktische Fehler. Bei häufigem Gebrauch solcher Pipetten wird man daher wohl thun, sich selbst welche durch Auswägen und Teilen einer geeigneten Röhre herzustellen, wobei man zweckentsprechendere Formen einhalten kann.

Messkolben und Cylinder. Der Messkolben bedient man sich meist bei der Herstellung von Lösungen vorgeschriebenen Volums. Sie fassen bis zu einer kreisförmigen Marke am Halse den angegebenen Inhalt und müssen vor der Anwendung durch Auswägen revidiert werden. Gewöhnlich findet man sie genügend genau, d. h. den Fehler kleiner als 0.5 ‰.

Messkolben sollen für wissenschaftliche Zwecke niemals auf Ausguss benutzt werden, sondern stets auf Einguss. Soll ein bestimmtes Volum einer gegebenen Flüssigkeit abgemessen werden und ist der Kolben nicht trocken, so spült man ihn zweimal mit der Flüssigkeit aus. Gleiches gilt für Pipetten.

Cylinder dienen für ähnliche Zwecke wie Messkolben. Wegen der viel unschärferen Ablesung an der breiten Oberfläche sollen sie nicht als eigentliche Messinstrumente benutzt werden, sondern nur

für rohe Bestimmungen, bei denen es auf mehrere Prozent Fehler nicht ankommt.

Dichte oder spezifisches Gewicht. Das Verhältnis zwischen Raum und Masse, welches je nachdem der erste auf die Einheit der zweiten bezogen wird oder umgekehrt, Räumlichkeit oder Dichte resp. spezifisches Gewicht (richtiger spezifische Masse) genannt wird, erfordert zu seiner Ermittlung die Bestimmung zweier Grössen, der Masse und des Volums. Die Bestimmung des Verhältnisses kann auf dreierlei Weise eingerichtet werden: man bestimmt entweder die Masse eines bekannten Volums, oder man bestimmt das Volum einer gegebenen Masse, oder endlich man ermittelt an einem willkürlich gegebenen Objekt, sowohl die Masse, wie das Volum. Ein weiteres Prinzip der Einteilung ergibt sich aus der Formart des zu messenden Objektes, wonach dasselbe je nachdem es fest, flüssig oder gasförmig ist, verschiedene Methoden erfordert. Am leichtesten und genauesten gestaltet sich die Messung an Flüssigkeiten.

Pyknometer. Ermittelt man das Gewicht einer Flüssigkeit, welche einen Raum von bekannter Grösse ausfüllt, so kann man hieraus die gesuchte Grösse berechnen. Der bekannte Raum wird im allgemeinen durch den Hohlraum eines Gefässes gebildet, welches man mit dem Namen Pyknometer zu bezeichnen pflegt. Das einfachste Pyknometer wird durch einen Messkolben von 20—100 ccm dargestellt, das einmal leer, dann mit der Flüssigkeit gefüllt gewogen wird. Durch Engermachen des Halses kann die Genauigkeit gesteigert worden, doch wird das Füllen und Entleeren dann unbequemer, da man sich dazu sehr enger Röhren bedienen muss. Sehr enghalsige Pyknometer füllt man durch abwechselndes Leerpumpen und Verbinden mit dem Flüssigkeitsvorrat. Man verbindet zu diesem Zweck den Pyknometerhals mit einem T-Rohr, dessen mit Hähnen versehene Schenkel einerseits zu der (Wasser-)Luftpumpe, anderseits zu dem Flüssigkeitsbehälter führen.

Wird der (enge) Hals mit einer ausgemessenen Teilung versehen, so kann die Dichte bei verschiedenen Temperaturen mit derselben Füllung bestimmt werden und man hat ein sogenanntes Dilatometer, über das im nächsten Kapitel das Erforderliche gesagt werden soll.

Um den Hohlraum bei einer bestimmten Temperatur mit der Flüssigkeit zu füllen, lässt man das fast bis zur Marke gefüllte Pyknometer in einem Bade von der gewünschten Temperatur. Schüttelt man von Zeit zu Zeit um, so ist Temperatur-Gleichgewicht in 10—20 Minuten erreicht.

Das Pyknometer wird nun bis zur Marke aufgefüllt. Vor dem Wägen darf man nicht vergessen, den Stöpsel und die Innenwänden des Halses über der Flüssigkeit abzutrocknen.

Trotz genauer Ablesung leicht zu füllende Pyknometer kann man durch Verwendung von Pipetten erhalten. Man füllt eine auf Aufnahme graduierte leere Pipette, durch Ansaugen bis zur Marke

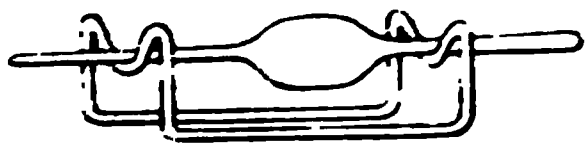


Fig. 88.

und bringt sie mittels eines aus Draht gebogenen Trägers (Fig. 88) auf die Wage. Der Kapillardruck verhindert völlig ein Ausfließen, wenn die Spitze abgetrocknet ist. Hat man sich ein für allemal eine

Tara hergestellt, welche gleich dem Gewicht der leeren Pipette nebst ihrem Träger ist, so ergibt die erforderliche Zulage alsbald unmittelbar das gesuchte spezifische Gewicht.

Grössere, als 1 ccm-Pipetten sind zu sperrig. Da die Temperatur der Flüssigkeit nur angenähert bestimmt werden kann, so ist die Genauigkeit der Dichtemessung nur ca. 1⁰/100.

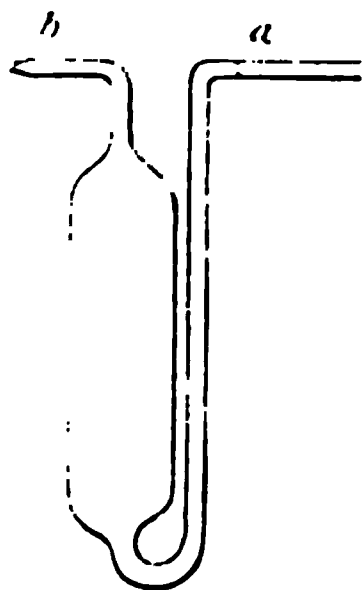


Fig. 89.

Die beiden letzterwähnten Übelstände werden vermieden, wenn man den Hals und den Schnabel der Pipette in geeigneter Gestalt biegt. Man erhält so die Ostwaldsche¹⁾ Form des sogenannten Sprengelschen Pyknometers (Fig. 89). Die Füllung geschieht durch Ansaugen in der Fig. 90 angedeuteten Weise. Den erforderlichen Unterdruck stellt

man sich bequem mittels einer etwa litergrossen Flasche her, auf welche ein T-Rohr gesetzt wird; dieses trägt einerseits einen längeren engen Gummischlauch, der über *b* zu schieben

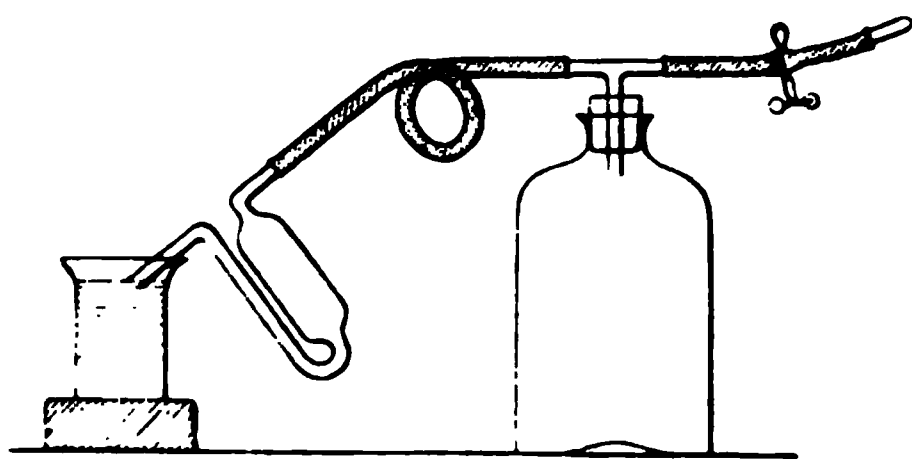


Fig. 90.

ist, andererseits einen kurzen Gummischlauch nebst Quetschhahn. Ein einmaliges Saugen genügt, um den zur schnellen Füllung mehrerer Pyknometer ausreichenden Unterdruck zu erzeugen.

Das gefüllte Pyknometer wird fast vollständig in ein Bad getaucht, und so auf die gewünschte Temperatur gebracht; hierbei stellt man den Meniskus auf die Marke *a* ein. Steht der

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. 16, 396 (1877).

Meniskus über a hinaus, so berührt man die kapillar ausgezogene Spitze von b mit Fliesspapier, enthält dagegen das Pyknometer zu wenig Flüssigkeit, so berührt man b mit einem Tropfen der Flüssigkeit, der an einem Glasstabe hängt.

Wird das Pyknometer 1. leer, 2. mit Wasser von bekannter Temperatur gefüllt, und 3. mit der zu messenden Flüssigkeit bei derselben Temperatur gefüllt, gewogen, so hat man unter Berücksichtigung von Seite 128 und 129 die erforderlichen Daten um die Dichte der Flüssigkeit zu berechnen und zwar für die Temperatur, bei der das Pyknometer bis zur Marke eingestellt wurde.

Je nach der angestrebten Genauigkeit macht man die Apparate grösser oder kleiner; für sehr exakte Messungen kann man bis zu 30 ccm hinauf, für solche von mittlerer Genauigkeit (± 0.0001) auf 5 ccm herabgehen. Einer Vergrösserung der Genauigkeit wird eine Grenze weniger durch die Wägungsfehler als durch die der Temperatur gesetzt; könnte man letztere vermeiden, so würden Pyknometer von 200 g Inhalt eine Genauigkeit bis ± 0.000002 oder 0.000003 erreichen lassen.

Die Apparate nach dem Pipettenprinzip haben vor den Fläschchen den grossen Vorzug der leichten Füllung, Entleerung und Reinigung. Zu letzterem Zweck spült man nach dem Ausaugen oder Ausblasen der Flüssigkeit (die stets durch den weiteren Arm a gehen soll) einigemal mit Wasser nach und erwärmt das Pyknometer, während ein schneller Luftstrom durchgesogen wird, durch stetiges Hin- und Herbewegen hoch über einer Flamme; das Trocknen erfolgt so in wenigen Minuten.

Bei sehr genauen Bestimmungen hat man darauf zu achten, dass das Glas, wenn es durch die Wärme ausgedehnt war, sein ursprüngliches Volum beim Erkalten nicht sofort wieder annimmt. Da wegen des schnellen Trocknens eine Erwärmung nicht wohl zu umgehen ist, so mache man es sich zur Regel, diese Erwärmung längere Zeit (unter Umständen einige Tage, vergl. das Seite 64 Gesagte) vor jedem Gebrauch vorzunehmen. Es ist also prinzipiell jedenfalls sicherer, die Erwärmung zu vermeiden; die Reinigung und Trocknung des Pyknometers kann dann durch folgeweise Anwendung von Wasser, Alkohol und Äther geschehen, welcher letzterer durch einen Luftstrom sehr schnell zum Verdampfen gebracht werden kann. Jedoch ist hierbei grosse Vorsicht erforderlich, da nicht frisch destillierter Äther nur zu leicht merkliche Rückstände beim Verdampfen hinterlässt.

Wägung von Glasgefässen. Glas ist ein Material, welches

je nach der vorangegangenen Behandlung merklich verschiedenes Gewicht zeigen kann. Denn es ist an seiner Oberfläche mit einer Schicht adsorbierten Wassers bedeckt, welches einen äusserst geringen Dampfdruck hat, bei höherer Temperatur aber fortgeht; je nachdem man das Glas mit dieser Wasserschicht oder ohne dieselbe wägt, erhält man verschiedene Zahlen.

Man erhält die übereinstimmendsten Wägungen, wenn man das Glas bevor es auf die Wage gebracht wird, befeuchtet und mit weichen Leintüchern oder Josefpapier (in photographischen Handlungen käuflich) abtrocknet; man bringt es so mit dem Maximum der Wasserschicht zur Wägung. Nur in solchen Fällen, wo diese Behandlung ausgeschlossen ist, soll man von dieser Regel abgehen: natürlich muss man stets, da das Glas meist als Gefäss für einen Stoff dient, dessen Gewicht aus dem Unterschiede des leeren und des gefüllten Gefässes ermittelt werden soll, beide Wägungen nach gleicher Vorbehandlung des Glases ausführen.

Dichtebestimmung mit der Pipette. Sehr schnelle Bestimmungen, die auf 0.001 genau sind, lassen sich mittelst einer gewöhnlichen Pipette ausführen, indem man den Pipetteninhalt in ein tariertes Wägegläschen fliessen lässt und die Gewichtszunahme bestimmt.

Hydrostatische Wage. Das stets gleiche Flüssigkeitsvolum lässt sich ferner noch durch Eintauchen eines Körpers in die Flüssigkeit zur Wägung bringen, indem man entweder den Tauchkörper an der Wage befestigt, und seinen Gewichtsverlust in der Flüssigkeit bestimmt, oder indem man die Flüssigkeit auf der Wage ins Gleichgewicht bringt, und ihre Gewichtszunahme nach dem Einsenken des Tauchkörpers ermittelt. Letztere Methode ist aus mehreren Gründen die weniger zweckmässige und daher auch die ungebräuchlichere; sie wird in der That nur in Ausnahmefällen Anwendung finden.

Indes ist auch das erste Verfahren im allgemeinen weder genauer, noch bequemer als das mit dem Sprengelschen Pyknometer und hat insbesondere den Nachteil, dass alle Strömungsbewegungen während der Wägung Fehler bedingen würden, deren Betrag sich nicht abschätzen lässt, da die Temperatur der Flüssigkeit schwer mit Genauigkeit gleichförmig zu machen ist. Unter besonders günstigen Bedingungen kann aber das Verfahren sehr genau sein. Siehe darüber Kohlrausch. Wied. Ann. 56. 1851, 1855.

In einer besonderen Form ist indessen die Methode für annähernde Bestimmungen (auf drei geltende Ziffern) von F. Mohr sehr bequem gestaltet worden. Teilt man nämlich den Arm der benutzten Wage in zehn gleiche Teile und stellt sich Reitergewichte her, deren Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Senkkörpers (eines ganz kurzen, an einem dünnen Platindraht hängenden Thermometers) in Wasser, resp. einem Zehntel und einem Hundertstel des Gewichtsverlustes gleich sind, so kann man das spezifische Gewicht durch unmittelbare Ablesung bestimmen¹⁾.

Damit die Wage im Wasser im Gleichgewicht ist, muss man ein Gewicht gleich dem Gewichtsverlust des Schwimmers in Wasser an den Haken hängen, welcher den Schwimmer trägt. Ein zweites gleiches Gewicht in der Gestalt eines Reiters kann auf dem Wagebalken so lange verschoben werden, bis Gleichgewicht eingetreten ist. Dies gilt für Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind; bei leichteren Flüssigkeiten wird das erste Gewicht vom Haken entfernt.

Um die Stellung des Reiters genauer zu bestimmen, ist der Wagebalken durch Einkerbungen in zehn gleiche Teile geteilt, und der Reiter wird in die Kerbe gehängt, welche seiner wahren Stellung nach der Seite der Mittelachse zunächst liegt. Alsdann wird mit einem Reiter von zehnfach geringerem Gewicht ähnlich verfahren; der Hundertstelreiter pflegt zwischen zwei angrenzenden Abteilungen des Wagebalkens eben nur einen kleinen Unterschied erkennen zu lassen, so dass man seine Stellung nur auf eine ganze Abteilung bestimmen kann. Schreibt man die von der Mittelachse aus gezählten Nummern der Einkerbungen, in denen die Reiter hängen, folgeweise als Decimalen für den ganzen, den Zehntel- und den Hundertstelreiter auf, indem man, je nachdem das erste Gewicht im Haken hängt oder nicht, mit 1 oder 0 beginnt, so hat man das gesuchte spezifische Gewicht der Flüssigkeit, wie sich leicht aus dem Hebelsatz ergibt.

Eine recht zweckmässige Änderung hat die Mohrsche Wage durch Reimann erfahren, welcher zwischen den Wagebalken und den Schwimmkörper eine Wagschale einschaltete und den Schwimmkörper genau 1 ccm oder 10 ccm gross machte. Dies gelingt, indem man ihn etwas zu gross anfertigt, und einen zu diesem Zweck vorgesehenen massiven Glasansatz so lange abschleift, bis das am Gewichtsverlust von genau 1, resp. 10 g erkennbare richtige Volum

¹⁾ Die von Westphal konstruierte Form der Mohrschen Wage hat nur zwei Achsen und befindet sich im Gleichgewicht, wenn der Schwimmer in der Luft hängt.

vorhanden ist. Diese Anordnung hat den Vorteil, dass man gewöhnliche Gewichtssätze benutzen kann, indem das aufgelegte Gewicht unmittelbar nach Anbringung des Decimalkommas das spezifische Gewicht ergibt. Die Waage ist auch zweiachsig, die Teilung des Balkens fällt fort.

Der versenkte Schwimmer. Mit dem eben erwähnten Verfahren in nächster Beziehung steht eine ungemein empfindliche Methode, zwar nicht das spezifische Gewicht einer Flüssigkeit zu bestimmen, wohl aber wenn es (durch Verdünnen oder dergl.) veränderlich ist, einen bestimmten Wert desselben zu erkennen.

Schwebt in einer Flüssigkeit völlig untergetaucht ein Körper von annähernd gleichem spezifischen Gewicht, den man am besten in der Gestalt einer hohlen Glaskugel mit angesetztem Schwanz aus massivem Glase herstellt, so genügen sehr kleine Unterschiede der Dichte, um ein Auf- oder Absteigen zu bewerkstelligen.

Um von der Genauigkeit des Verfahrens eine Vorstellung zu geben, sei erwähnt, dass bei 18° eine Temperaturänderung von 0.03° mit einem Schwimmer von 2–3 ccm bereits einen sehr deutlichen Unterschied giebt. Dies entspricht etwa 5 Einheiten der sechsten Dezimale und man wird bei entsprechender Sorgfalt bis auf 1 oder 2 Einheiten gelangen können.

Feste Körper. Die Messung von Volumen aus der Gestalt fester Körper ist nur in seltenen Fällen ausführbar, nämlich nur dann, wenn die Gestalt geometrisch hinlänglich genau definiert ist, und eine genügende Messung der erforderlichen Grössen gestattet. Dies wird bei Kugeln, Cylindern, Kegeln und prismatisch geformten Körpern zutreffen. Die erforderlichen Messungen kommen dann auf Längenbestimmungen heraus, über welche das nötige oben (S. 29) mitgeteilt worden ist. Als einfachste, allerdings wenig genaue Methode bei unregelmässig gestalteten festen Körpern ist die unmittelbare Messung des Volums in einem geteilten Gefäss anzuführen. Man bringt in ein solches, z. B. ein unten zugeschmolzenes Bruchstück einer verunglückten Bürette, zunächst eine Flüssigkeit, liest ihren Stand ab, bringt den festen Körper hinein, wobei man sorgfältig die Luftblasen entfernt, und liest den neuen Stand ab; der Unterschied giebt das gesuchte Volum.

Die Genauigkeit der Methode ergibt sich daraus, dass man unter solchen Umständen auf 0.02 ccm wird ablesen können; beträgt also das verdrängte Volum 1 ccm, so ist die Bestimmung auf 2 Prozent genau; der prozentische Fehler ist ferner umgekehrt proportional dem verdrängten Volum.

Statt das verdrängte Flüssigkeitsvolum zu messen kann man es wägen. Man wägt den Stoff trocken in einem Flaschenpyknometer, füllt bis zur Marke mit einer Flüssigkeit von bekannter Dichte auf und wägt wieder. Ist das Gewicht des leeren Pyknometers und sein Inhalt bekannt, so ergibt eine leichte Rechnung das Volum des festen Stoffes. Die absolute Genauigkeit hängt von der Genauigkeit ab, mit welcher auf die Marke eingestellt werden kann, die prozentische ist auch bei diesem Verfahren umgekehrt proportional dem Volum des festen Körpers. Der wesentliche Vorzug gegenüber dem vorigen Verfahren besteht darin, dass man durch Auspumpen oder Auskochen etwaige Luftblasen sehr vollständig entfernen kann.

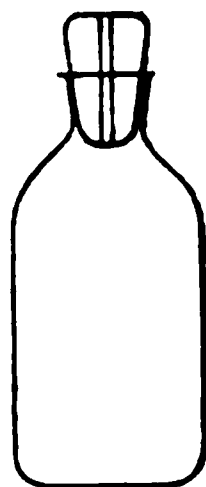


Fig. 91.

Ist das Volum grösserer Stücke des festen Stoffes zu messen, so bedient man sich des in Fig. 91 abgebildeten Pyknometers. Wenn der Hals nicht zu dünn im Glase ist, so ist bei sauber hergestellten Schleifflächen und nicht allzu cylindrischem Stopfen, das Volum bis zur Mündung der Durchbohrung auf ca. ± 0.001 ccm definiert.

Als Flüssigkeit ist Wasser nicht zweckmässig, da es schlecht benetzt und viele Stoffe löst; man kann in solchen Fällen manchmal eine gesättigte Lösung des Stoffes anwenden. In den meisten Fällen werden flüchtige Kohlenwasserstoffe, Benzol oder wohlfeiler technisches Toluol, auch nicht zu leicht flüchtiger Petroleumäther dienen können, welche gut benetzen und sich von den untersuchten Stoffen später leicht durch Abdunsten entfernen lassen.

Viel besser ist die indirekte Volumbestimmung des verdrängten Wassers nach dem archimedischen Prinzip aus dem Gewichtsverlust des eingetauchten Körpers.

Diese hydrostatische Methode lässt sich sowohl auf einzelne Stücke, die nicht zerkleinert werden sollen (wie z. B. Krystalle), wie auch auf kleine Bröckchen und Pulver anwenden. Im ersten Falle wird das Objekt zunächst in der Luft gewogen, sodann mittelst eines feinen Platindrahtes, den man nach Lummer und Kurlbaum galvanisch platinirt¹⁾ und ausglüht (Kohlrausch), im Wasser hängend wieder gewogen. Für die zweite Operation wird am besten die Wage zunächst in das Gleichgewicht gebracht, nachdem der Platindraht am Haken derselben befestigt und so tief in das Wasser getaucht ist, wie dies später der Fall sein soll; man eliminiert auf diese Weise am sichersten den durch den Einfluss der kapillaren Anziehung bedingten Fehler.

¹⁾ Siehe weiter unten bei „Elektrische Leitfähigkeit“.

Die Wägungen unter diesen Umständen pflegen weniger genau auszufallen, als wenn die Wage frei schwingen kann; der mögliche Fehler ist auf etwa 1 mg zu schätzen. Danach kann man leicht die Genauigkeit ermessen, welche für das Endergebnis zu erwarten ist: der mögliche Fehler beträgt etwa 0.001 ccm; der prozentische Fehler ist also dem Volum des eingetauchten Stückes umgekehrt proportional.

Hat man es mit kleinen Brocken oder mit Pulver zu thun, so tariert man unter Wasser ein an einem Platindraht hängendes passendes Gefäss, am zweckmässigsten einen kleinen Platintiegel, bringt den Körper hinein, und wiederholt die Wägung unter Wasser. In diesem Falle ist es zweckmässiger, das Gewicht des Körpers hernach zu bestimmen, indem man den Tiegel nebst seinem Inhalt aus dem Wasser nimmt, das Wasser durch Abgiessen und Verdunsten entfernt, und die erforderlichen Wägungen ausführt.

Bei der Anwendung von Brocken und Pulvern ist besondere Rücksicht auf die Entfernung anhaftender Luftbläschen zu nehmen. Verträgt es die Substanz, so ist Auskochen ein gutes Mittel; ist die hohe Temperatur bedenklich, so erreicht man dasselbe durch Auskochen unter vermindertem Druck.

Mit besonderer Sorgfalt hat man bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes fester Stoffe auf die gute Definition der untersuchten Objekte zu achten. In den meisten Fällen handelt es sich um krystallisierte Stoffe, Naturprodukte oder kunstliche. Nun pflegen Krystalle bei ihrer Bildung fast ausnahmslos Mutterlauge einzuschliessen, Höhlungen entstehen zu lassen u. s. w., so dass die Beschaffung gut definierten, d. h. hinreichend einheitlichen Materials sehr erhebliche Schwierigkeiten macht. Auf die groben, die übrigen Unsicherheiten meist weit übersteigenden Fehler, welche hierdurch bedingt werden, hat Retgers¹⁾ besonders energisch hingewiesen; in der That zeigt ein Blick auf die von F. W. Clarke²⁾ mit so grosser Geduld und Vollständigkeit gesammelten Daten, wie unglaublich gross die Unterschiede selbst bei gewöhnlichen, leicht „rein“ zu erhaltenden Salzen sind; Unterschiede von 3 bis 5 %, sind nicht selten, und sind fast völlig auf die schlechte Beschaffenheit des Versuchsmaterials zurückzuführen.

Methode des Schwebens. Für unsere Zwecke ist keine Methode der Dichtbestimmung bei festen Körpern geeigneter, als

¹⁾ Ztschr. f. ph. Ch. 3, 289. 1889.

²⁾ Constants of Nature I. 1888

die zuerst von Davy angegebene „Methode des Schwebens“. Diese beruht darauf, dass man durch Vermischung zweier Flüssigkeiten, von denen die eine leichter, die andere schwerer ist, als der zu untersuchende Stoff, eine Flüssigkeit von gleicher Dichte herstellt, wie der feste Stoff, was man am Schwebenbleiben des letzteren in der Flüssigkeit erkennt. Die Dichte der Flüssigkeit wird dann nach den besprochenen Methoden, am einfachsten mittelst der Pipette bestimmt.

Leider ist das sonst vorzügliche Verfahren nicht allgemein anwendbar, weil es an Flüssigkeiten von genügend hohem spezifischen Gewicht fehlt¹⁾. Am geeignetsten hat sich bisher Methylenjodid (von V. Goldschmidt vorgeschlagen) erwiesen, dessen spezifisches Gewicht 3.3 ist²⁾; durch Verdünnen mit Benzol, zweckmässiger Toluol oder Xylol, kann man es bis auf 0.9 vermindern. Stoffe, welche von diesen Flüssigkeiten angegriffen oder aufgelöst werden, wie namentlich organische Verbindungen, können in wässrigen Lösungen von Kaliumquecksilberjodid oder Baryumquecksilberjodid (bis $d = 3.5$) untersucht werden. Da solche Stoffe meist kein hohes spezifisches Gewicht haben, so wird man hier kaum jemals an die Grenze der Möglichkeit des Verfahrens gelangen.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, dass man in einem passenden Gefäss (einem kleinen Stöpselcylinder) den zu untersuchenden Stoff in Gestalt eines gröblichen Pulvers mit einem passend erscheinenden Gemisch von Methylenjodid und Toluol übergiesst und je nachdem das Pulver auf dem Boden liegen bleibt oder oben schwimmt, erstere oder letztere Flüssigkeit zufügt, zuerst in grösseren Gaben, zuletzt tropfenweise, bis das Schweben erreicht ist. Bei der ungemeinen Feinheit dieser Reaktion erreicht man das absolute Schweben meist nicht, da schon die langsamen Temperaturänderungen, welche die Flüssigkeit im Allgemeinen erfährt, eine Umkehrung der Bewegung bewirken. Man begnügt sich also mit sehr langsamen Bewegungen auf- oder abwärts, oder nimmt als Endreaktion die Erscheinung, dass einige wenige Partikel sinken, während die meisten langsam aufsteigen.

Retgers hat (a. a. O.) die Einzelheiten dieses Verfahrens mit

¹⁾ Körper von grösserem spezifischen Gewicht können durch eine Glasklammer zum Schweben gebracht werden. Über Vorsichtsmassregeln vergl. Retgers, Zeitschr. physik. Chem. 4, 189 (1889).

²⁾ Billiger und beständiger, aber weniger dicht ist Acetylentetrabromid: Muthmann. Daselbst. 29, 176 (1899). Über Flüssigkeitskombination bis $D = 3.7$ siehe Retgers. Daselbst. II, 328 (1893).

grosser Ausführlichkeit erörtert, und insbesondere dargelegt, dass fast ausnahmslos angenommen werden darf, dass die schwersten Teilchen, die zuletzt zum Aufsteigen kommen, die reinsten sind. Denn die gewöhnlichen Fehler der Krystalle, Mutterlaugeneinschlüsse und Höhlungen bedingen, da die Mutterlauge fast stets leichter ist, als die Krystallsubstanz, eine Verminderung des spezifischen Gewichts; Ursachen zu einer Vermehrung desselben lassen sich dagegen nicht absehen. Man wird daher auf die zuerst aufsteigenden Teilchen keine Rücksicht nehmen, sondern sich an die schwersten halten.

Gase. Allgemeines über das spezifische Gewicht und Volum derselben. Der Begriff der Dichte oder des spezifischen Gewichts wird bei Gasen¹⁾ teilweise anders definiert, als bei festen und flüssigen Stoffen. Zunächst wird als absolute Dichte eine Grösse bezeichnet, welche der früheren Definition entspricht: sie ist die Masse des in der Volumeinheit enthaltenen Gases, wobei erstere in Grammen, letztere in Kubikcentimetern auszudrücken ist. Da aber das Volum der Gase mit Druck und Temperatur sich stark ändert, so muss weiterhin ein Normalzustand definiert werden, in welchem das Gas gemessen werden soll. Als Normaltemperatur gilt 0° C., die Temperatur des schmelzenden Eises. Als Normaldruck gilt der Druck von 76 cm Quecksilber (von 0°, in Meereshöhe und unter 45° geogr. Breite), welcher aber schlecht definiert ist²⁾; theoretisch bei weitem vorzuziehen ist der Druck von 1000000 Dynen pro Quadratcentimeter, welcher sehr angenähert 75 cm Quecksilber beträgt.

Unter normalen Umständen (bei 0° und 76 cm Quecksilberdruck) wiegt 1 ccm Luft 0.001293 g, 1 ccm Sauerstoff wiegt 0.0014290 g und 1 ccm eines beliebigen Gases, dessen Molekulargewicht M ist, wiegt $\frac{M}{32} \times 0.0014290 = 0.000044656 M$.

Man bedarf dieser Zahlen, wenn man aus dem gemessenen Volum eines bekannten Gases das Gewicht zu bestimmen hat, indem man zunächst, gemäss der Gleichung

$$p_0 v_0 = \left(1 + \frac{pv}{0.00367 t} \right), \quad v_0 = 76 \left(1 + \frac{pv}{0.00367 t} \right)$$

¹⁾ Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, Seite 59.

²⁾ Da das Gewicht einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe und 1 cm Querschnitt mit der geographischen Breite und der Meereshöhe des Ortes veränderlich ist, so ist bei sehr genauen Messungen darauf Rücksicht zu nehmen. Vgl. Lehrb. d. Allg. Ch. I, 165.

das auf 0° und 76 cm Druck reduzierte Volum v_0 des bei dem Druck p (in cm Quecksilber) und der Temperatur t° C. gemessenen Gases, welches das Volum v in ccm ablesen liess, berechnet, und den erhaltenen Wert mit dem fraglichen Faktor multipliziert.

Neben dieser absoluten Dichte wird noch eine andere Gas- und Dampfdichte benutzt, welche als das Verhältnis der Gewichte gleicher Volume des fraglichen Gases und von atmosphärischer Luft (beide bei gleichem Druck und gleicher Temperatur gemessen) definiert wird. Dieses Verhältnis ist wegen des übereinstimmenden Verhaltens der Gase gegen Druck und Temperatur unabhängig von dem (gemeinsamen) Wert der letzteren, und dient daher sehr zweckmässig zum Ausdruck für das Verhältnis zwischen Raum und Masse.

An Stelle der Luft kann jedes andere Gas benutzt werden. Für chemische Zwecke dient ein imaginäres Gas, welches 32 mal so leicht, wie Sauerstoff ist. Da die relativen Gasdichten sich verhalten, wie die Molekulargewichte, so ist es offenbar am einfachsten, sie numerisch gleich den Molekulargewichten zu machen; das Molekulargewicht des Sauerstoffs aber ist 32. Von diesem Gase würde 1 ccm unter normalen Umständen 0.000044656 g wiegen. Ist daher das Gewicht des Gases gleich g , und sein reduziertes Volum gleich v_0 , so ist das Molekulargewicht M

$$M = \frac{g}{0.000044656 v_0} = 22393 \frac{g}{v_0}.$$

Das Volum von 32 g Sauerstoff im Normalzustande ist 22393 ccm. Den gleichen Raum nimmt ein Gramm-Molekulargewicht oder ein Mol jedes anderen Gases bei 0° und 76 cm Druck ein. Bei der Temperatur t und dem Druck p ist dieses gemeinsame

$$\text{Molekular-Volum} = 22393 \frac{(1 + 0.00367 t) 76}{p} \text{ ccm.}$$

Bestimmung der Gasdichte. Die Dichte eines bei Zimmertemperatur noch vollkommen gasförmigen Stoffes wird meistens derart bestimmt, dass man die Masse eines bekannten Volums durch Wägung ermittelt. Zur Herstellung bestimmter Volumina dienen Glaskölbchen, die mit kleinen, aber gut schliessenden Hähnen versehen sind. Ihr Inhalt (inklusive Hahnstopfendurchbohrung!) wird durch Auswägen mit Wasser oder Quecksilber (Füllung durch Auspumpen nach S. 141) bestimmt; der Inhalt kann bei Messungen von mittlerer Genauigkeit ($\pm 2\%$) unter Umständen nur 3—10 ccm gross gewählt werden.

Man wägt das Kölbchen 1. in möglichst luftleerem Zustand, 2. mit dem fraglichen Gas gefüllt. Die Differenz ergibt das Gewicht des Gases. Durch Division mit dem Voluminhalt erhält man die Dichte. Waren Druck und Temperatur des Gases im Moment, wo der Hahn abgedreht wurde, bekannt, so liegen alle Daten vor um die Dichte im Normalzustand zu berechnen. Um die Unterschiede des Atmosphärenauftriebes bei den einzelnen Wägungen zu eliminieren, dient als Hauptgegengewicht ein zugeschmolzenes Kölbchen, dessen Gesamtvolum möglichst gleich dem Gesamtvolum des Messkölbchens ist.

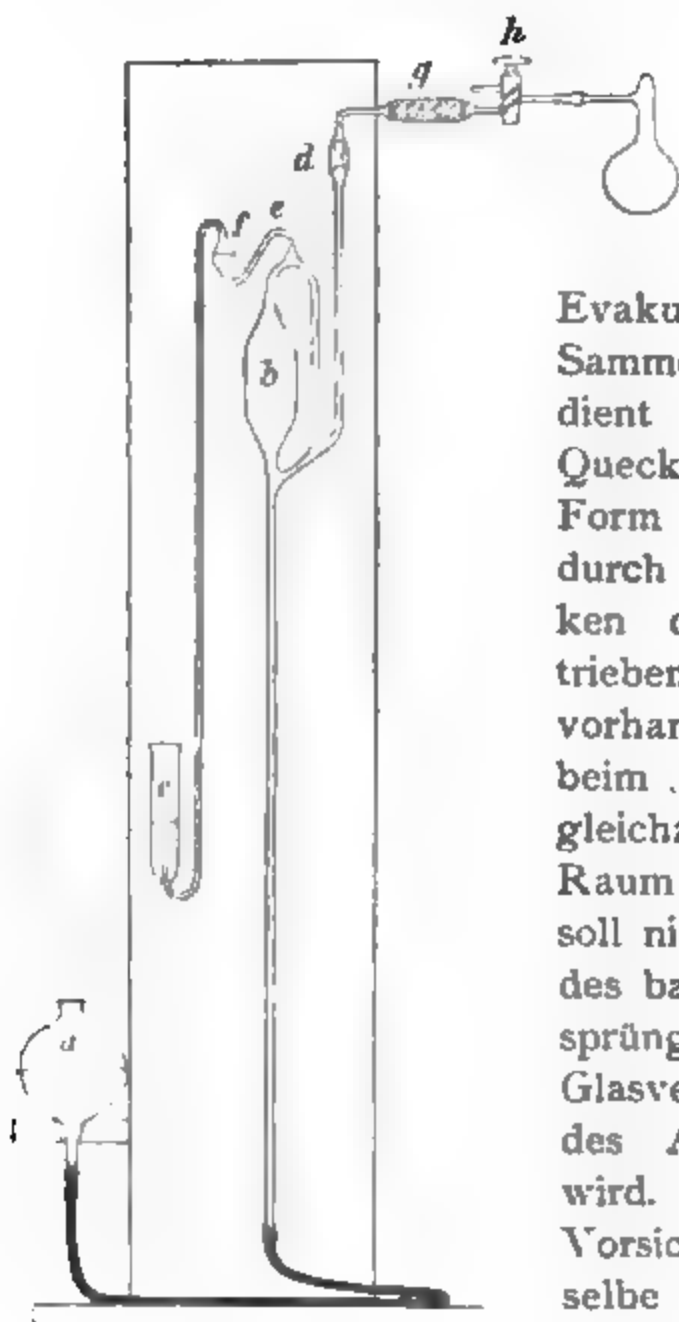


Fig. 92.

Über Einzelheiten siehe Rayleigh Proc. Royal Soc. 55, 340 (1899) u. Morley Z. physik. Chem. 20, 68, 242, 417 (1896).

Luftpumpen, Hähne, Schliffe, Gasometer. Zum

Evakuieren von Gefäßen, sowie zum Sammeln und Transportieren von Gasen dient zweckmässig die Töplersche Quecksilberluftpumpe, von der eine Form in Fig. 92 abgebildet ist. Sie wird durch abwechselndes Heben und Senken des Quecksilberbehälters *a* betrieben. Beim Heben wird das in *b* vorhandene Gas durch *c* verdrängt; beim Senken wird *b* evakuiert und gleichzeitig mit dem auszupumpenden Raum verbunden. Der Inhalt von *b* soll nicht unter 100 ccm sein. An Stelle des barometerlangen α -Rohres der ursprünglichen Konstruktion kann das Glasventil *d* dienen, wodurch die Höhe des Apparates wesentlich verringert wird. Das Ventil erfordert jedoch einige Vorsicht bei den ersten Hüben, da dasselbe bei zu plötzlichem Steigen des Quecksilbers zertrümmert werden kann.

Wenn der zu evakuierende Raum einigermaßen ausgepumpt ist, so steigt das Quecksilber überhaupt nicht mehr bis zum Ventil, wenn dieses etwa 15–20 cm höher als *c* angebracht ist. Das Ventil soll nicht konisch, sondern rund

eingeschliffen sein, wie Fig. 93 zeigt. Die Krümmung bei e ist wesentlich (Reimerdes), da hierdurch die Gefahr des Zertrümmerns durch hinaufgeschleudertes Quecksilber sehr verringert wird. Die kleine Erweiterung f dient zum Sammeln der letzten Reste des Gases, welches durch c erst dann verdrängt wird, wenn es sich genügend angehäuft hat.

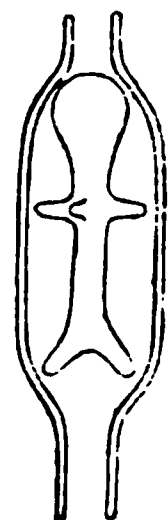


Fig. 93.

Eine Gefahr des Überlaufens in c ist bei rechtzeitigem Senken des Reservoirs a nicht vorhanden, da beim Senken Quecksilber aus c zurücksteigen muss. Beim Heben ist a etwas geneigt zu halten, damit sich keine Wirbel bilden, die Luft nach b mitreißen könnten. In den letzten Stadien des Auspumpens muss man nach dem Senken von a , den Raum b zunehmend länger mit dem auszupumpenden Gefäss in Verbindung lassen, da die sehr kleinen Druckunterschiede sich nur langsam ausgleichen. Ein Mass für den im Apparate noch herrschenden Druck giebt die Grösse der Gasblasen in c beim Heben von a .

Um das Eindringen von Wasserdampf in die Pumpe zu verhindern, müssen die Gase durch, nicht über Phosphorpentoxyd geleitet werden. Dieses befindet sich zwischen Glaswolle eingeschlossen im Rohre g , welches einerseits an die Pumpe, andererseits an den Dreiweghahn h angeblasen ist. Es ist ratsam, das Phosphorpentoxyd im Sauerstoffstrom umzsublimieren.

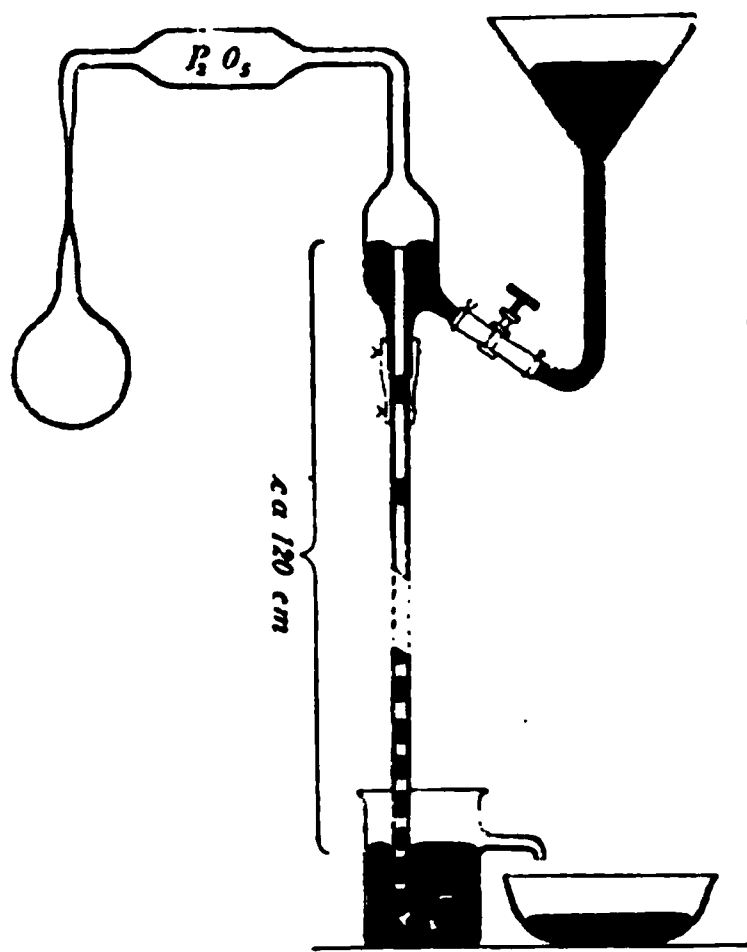


Fig. 94.

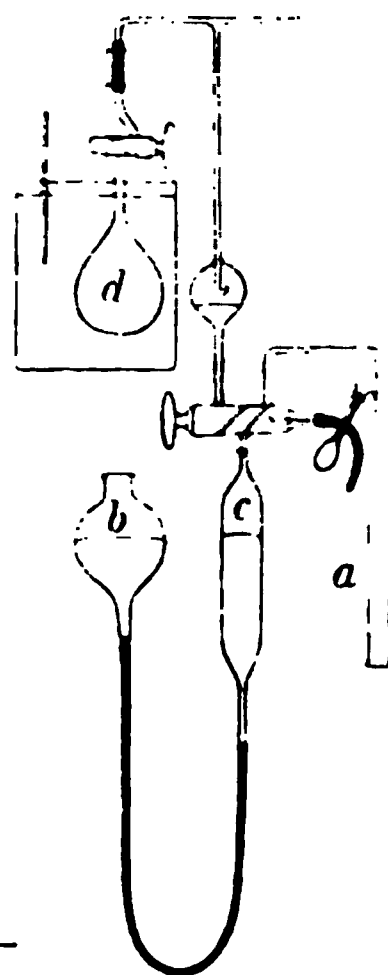


Fig. 95.

Eine jederzeit leicht zu improvisierende Pumpe nach dem Sprengelschen Prinzip, die ebenfalls die ausgepumpten Gase zu sammeln gestattet, ist in Fig. 94 abgebildet. Das Fallrohr besteht aus einem gewöhnlichen Biege-

rohr von ca. 1 mm Öffnung; die Enden müssen rundgeschmolzen sein. Über automatische Pumpen nach dem Sprengelschen Prinzip, die indes kein Sammeln der Gase gestatten, siehe Krafft, Ber. 28, 2583 (1895) und 29, 1322 (1896).

Zum Sammeln und Aufbewahren wertvoller Gase, die mittelst der Pumpe aus irgend welchem Raum ausgepumpt worden sind, kann häufig der in Fig. 95 abgebildete Apparat von Nutzen sein. Der Trichter *a* wird in *c* (Fig. 92) über die Mündung des Zuleitungsröhres gestulpt und vollständig mit Quecksilber gefüllt, wozu der mit Quetschhahn versehene Gummischlauch dient. Das aus *b* (Fig. 92) herausgedrückte Gas sammelt sich im Trichter und kann durch Senken des Reservoirs *b* bei passender Hahnstellung in das Rohr *c* übergeführt werden, von wo es durch Heben von *b* bei geeigneter Hahnstellung in den gewünschten Raum gebracht werden kann. Fig. 95 zeigt die Verbindung, wie sie bei der Überführung in ein Kölbchen *d* für Dichtebestimmungen erforderlich ist.

Bei Glashähnen sichert eine schräge Bohrung eher Luftdichtigkeit, als eine gerade. Als gutes Schmiermittel für Hähne kann ein Gemenge von 7 T. geschmolzenem Kautschuk, 3 T. Vaseline und 1 T. Paraffin oder von 2 T. Wollfett (Lanolin) mit 1 T. weissem Wachs dienen. Geschmierte Schliffe müssen beim Aufeinanderreiben vollständig durchsichtig erscheinen, anderenfalls entweder zu viel Schmiermittel aufgetragen wurde oder die Reibflächen nachgeschliffen werden müssen¹⁾.

Zu vorübergehenden gasdichten Verbindungen von Räumen dienen häufig „Schliffe“, die ganz ebenso behandelt werden, wie Hähne. Ein bequemer Schliff mit Quecksilberdichtung ist der von Kahlbaum angegebene Fig. 96, den man sich auch leicht aus einem gewöhnlichen Schliff durch einen Kork und ein darübergeschobenes Glasrohr improvisieren kann.

Sehr bequem ist auch die von v. Babo (Fig. 97) und von Ramsay (Fig. 98) angegebene Form der Schliffe. Bei der Ramsayschen Ver-

bindung müssen die beiden Röhren genau gleichen äusseren



Fig. 96.



Fig. 97.



Fig. 98.

Durchmesser haben; die Berührungsflächen müssen eben abgeschliffen sein; bei *a* wird die Fuge zwischen Gummischlauch und Glasrohr mit etwas Kautschukschmiermittel gedichtet.

Einzelheiten über Arbeiten mit Gasen sind in dem demnächst erscheinenden Buch von Travers über diesen Gegenstand zu finden.

¹⁾ Über Quecksilberverschlüsse, sog. Ventülröhren siehe Wied. Ann. 12, 430 und 14, 453.

Indirekte Gaswägung. Häufig kann das zu messende Gas in eine bequem wägbare feste oder flüssige Verbindung übergeführt werden (z. B. CO_2 in CaCO_3) oder aus einer festen oder flüssigen Verbindung entwickelt werden (O aus KClO_3). Die Gaswägung läuft dann auf die Bestimmung der Gewichts-*differenz* der reagierenden Stoffe vor und nach dem Versuch heraus. Zur Dichte-Bestimmung ist dann nur die Volummessung des Gases erforderlich.

Messung eines Gasvolums. Zur Messung unbekannter Gasvolumina dienen kalibrierte Büretten, ähnlich wie sie zu Flüssigkeitsmessungen benutzt werden. Wegen der Notwendigkeit der Reduktion auf den Normalzustand müssen Temperatur und Druck des Gases bekannt sein. Bei Messungen mittlerer Genauigkeit nimmt man für die Temperatur des Gases die Zimmertemperatur an. Bei einigermaßen genauen Messungen muss die Gasbürette in einen Wassermantel eingeschlossen werden, dessen Temperatur man bestimmt. Um den Druck messen resp. regulieren zu können, lässt man das Bürettenrohr durch einen Gummischlauch mit einem verstellbaren Niveauröhr kommunizieren. Noch bequemer zum Ablesen ist ein feststehendes Niveauröhr, das man zweckmässig (besonders wenn Quecksilber als Sperrflüssigkeit dient) dicht neben die Gasbürette im Wassermantel anbringt. Um den etwaigen Einfluss der Kapillarität zu vermeiden, wählt man die Lumina von Bürette und Niveauröhr gleich. Es resultiert dann die in Fig. 99 dargestellte Einrichtung.

Durch den Mantel lässt man entweder einen konstant temperierten Wasserstrom durchfliessen (die Temperatur des Leitungswassers ist häufig sehr schwankend!) oder nimmt Wasser von Zimmertemperatur, durch welches man von Zeit zu Zeit mit Hilfe eines Gummiballs und Glasrohres einige Luftblasen zum Durchrühren bläst.

Das Dichten des Wassermantels macht Schwierigkeiten, wenn man zum Verschluss sich eines Korkstopfens bedient (was mancherlei Bequemlichkeiten bietet). Durch eine Schicht in geschmolzenem Zustande aufgetragenen Wachs-Kolophoniumkitts ist Wasserdichtigkeit leicht zu erzielen.



Fig. 99.

Man vergesse nicht den Korkstöpsel durch Drahtligaturen vor dem Herausfallen zu schützen.

Die Gasbüretten werden nach der Seite 136 angegebenen Methode kalibriert, wobei man sich beim Kalibrieren derselben Flüssigkeit bedient, welche später als Sperrflüssigkeit dienen soll.

Als Sperrflüssigkeiten kommen Quecksilber, Wasser und Glycerin in Frage. Das teure Quecksilber hat den Vorzug eines nicht messbaren Dampfdruckes und eines verschwindend kleinen Lösevermögens für Gase. Die gleichen Vorzüge hat Glycerin, dessen Lösevermögen für Gase, soweit bekannt, ausserordentlich klein ist; unangenehm ist seine grosse Zähigkeit. Wenn Wasser als Sperrflüssigkeit dient, so muss dessen Dampfdruck vom Gesamtdruck des feuchten Gases abgezogen werden. Das reduzierte Gasvolum ist also

$$V_0 = V \frac{p - p_w}{760 (1 + 0.00367 t)}$$

Wo V das abgelesene Volum, t die Celsiustemperatur, p den Druck des feuchten Gases, p_w den der Temperatur t entsprechenden Dampfdruck des Wassers bedeuten; p und p_w sind in mm Quecksilber auszudrücken.

Dampfdruck des Wassers von -10° bis $+100^\circ$ in Millimetern Quecksilber¹⁾.

t	p	Δ	t	p	Δ	t	p	Δ
-10	2.13	0.17	0	4.58	0.35	10	9.22	0.64
9	2.30	0.19	+1	4.93	0.37	11	9.86	0.67
8	2.49	0.20	2	5.30	0.39	12	10.53	0.71
7	2.69	0.21	3	5.69	0.42	13	11.24	0.75
6	2.90	0.23	4	6.11	0.45	14	11.99	0.80
5	3.13	0.25	5	6.56	0.47	15	12.79	0.84
4	3.38	0.27	6	7.03	0.50	16	13.63	0.89
3	3.65	0.29	7	7.53	0.53	17	14.52	0.95
2	3.94	0.31	8	8.06	0.56	18	15.47	1.00
-1	4.25	0.33	9	8.62	0.60	19	16.47	1.05
0	4.58		10	9.22		20	17.52	

¹⁾ Die Zahlen dieser Tabelle sind derart berechnet, dass die Abweichungen der Ergebnisse von Wiebe (76° bis 100°) und Thiesen und Scheel (-10° bis $+25^\circ$) von den Regnault-Brochschschen Zahlen graphisch interpoliert wurden und letztere Zahlen entsprechend korrigiert sind.

t	p	d	t	p	d	t	p	d	t	p	d
20	17.52	1.11	40	55.16	3.01	60	149.32	7.06	80	355.4	14.6
21	18.63	1.17	41	58.17	3.15	61	156.38	7.34	81	370.0	15.1
22	19.80	1.23	42	61.32	3.30	62	163.72	7.63	82	385.1	15.7
23	21.03	1.30	43	64.62	3.45	63	171.35	7.93	83	400.8	16.2
24	22.33	1.38	44	68.07	3.61	64	179.28	8.25	84	417.0	16.7
25	23.71	1.45	45	71.68	3.78	65	187.53	8.57	85	433.7	17.3
26	25.16	1.52	46	75.46	3.95	66	196.10	8.9	86	451.0	17.8
27	26.68	1.60	47	79.41	4.13	67	205.0	9.3	87	468.8	18.4
28	28.28	1.68	48	83.54	4.31	68	214.3	9.6	88	487.2	19.0
29	29.96	1.77	49	87.85	4.50	69	223.9	9.9	89	506.2	19.6
30	31.73	1.86	50	92.35	4.69	70	233.8	10.3	90	525.8	20.3
31	33.59	1.96	51	97.04	4.89	71	244.1	10.7	91	546.1	20.9
32	35.55	2.06	52	101.93	5.10	72	254.8	11.1	92	567.0	21.6
33	37.61	2.16	53	107.03	5.32	73	265.9	11.5	93	588.6	22.3
34	39.77	2.27	54	112.35	5.55	74	277.4	11.9	94	610.9	23.0
35	42.04	2.38	55	117.90	5.79	75	289.3	12.3	95	633.9	23.7
36	44.42	2.50	56	123.69	6.03	76	301.6	12.8	96	657.6	24.4
37	46.92	2.62	57	129.72	6.28	77	314.4	13.2	97	682.0	25.2
38	49.54	2.75	58	136.00	6.53	78	327.6	13.7	98	707.2	26.0
39	52.29	2.87	59	142.53	6.79	79	341.3	14.1	99	733.2	26.8
40	55.16		60	149.32		80	355.4		100	760.0	

Über eine Vorrichtung zur mechanischen Reduktion eines Gasvolums auf den Normalzustand vergl. Lunge, Ber. 23, 440 (1890). Über Gasmess- und Gasanalyseverfahren vergl. die Monographien von Bunsen, Winkler, Hempel. Über eine Vorrichtung den Messbereich einer Gasbürette zu vergrössern vergl. Bleier, Ber. 30, 2759 (1897).

Ausflussmethode. Für rasche Bestimmungen von mässiger Genauigkeit eignet sich die Bunsensche Methode, die Gasdichte aus der Ausflussdauer zu bestimmen. Nach Graham und Bunsen ist unter sonst gleichen Umständen die Ausflussdauer eines Gases durch eine feine Öffnung proportional der Quadratwurzel aus der Dichte.

Für derartige Dichtebestimmungen dienen Röhren, die mit zwei Marken versehen sind und die oben durch eine dünne Platinplatte abgeschlossen sind, in der sich eine sehr feine Öffnung befindet. Je nachdem, ob man Wasser oder Quecksilber als Sperrflüssigkeit verwendet nimmt man die Apparate Fig. 100 oder Fig. 101: Zur Ausführung der Messung füllt man die Röhre bis unter die

untere Marke mit dem Gas, öffnet den Hahn und beobachtet mittelst einer Rennuhr die Zeit, welche die Flüssigkeit braucht, um von der

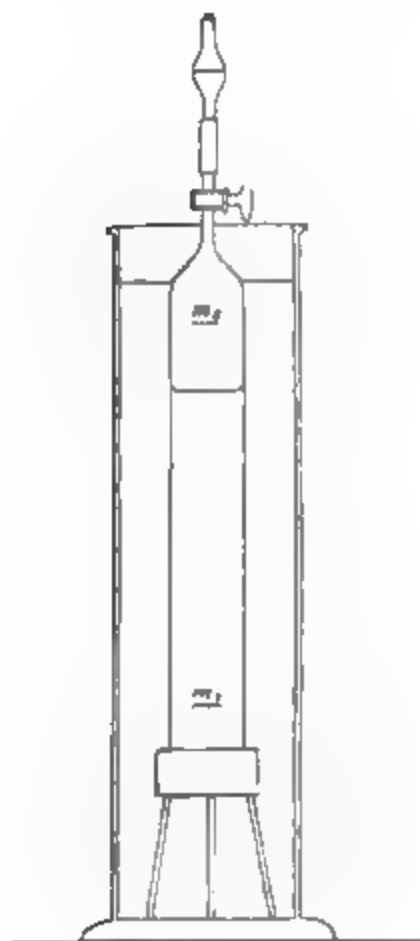


Fig. 100.



Fig. 101.

unteren Marke bis zur oberen zu gelangen. Unmittelbar vor jeder Versuchsreihe bestimmt man die Konstante des Apparates, indem man wiederholt ein Gas von bekannter Dichte (etwa Luft) unter den gleichen Bedingungen, wie beim Hauptversuch (Niveau-Unterschied!) einigemal ausströmen lässt und die zugehörigen Zeiten bestimmt. Die Dichte der Luft bezogen

auf Sauerstoff = 32 kann bei derartigen Bestimmungen zu 28.8 angenommen werden.

Bestimmung der Dampfdichte nach dem Verdrängungsverfahren. Von den zahllosen hierfür vorgeschlagenen Apparaten ist der von V. Meyer der bequemste und für annähernde Bestimmungen auf 3 bis 5 Prozente Abweichung geeignetste. Er beruht, wie bekannt, darauf, dass der entstehende Dampf ein gleiches Volum Luft von gleichem Druck und gleicher Temperatur verdrängt; diese Luft wird bei Zimmertemperatur und dem herrschenden Barometerstande gemessen. Die vom Erfinder gegebene Anordnung ist mit einigen kleinen Verbesserungen folgende. Zur Erwärmung dient ein Cylinder mit unten angeblasener, kugelförmiger Erweiterung, in welcher die Heizflüssigkeit: Wasser, Anilin, Methylsalicylat, Anthracen, Quecksilber, Schwefel, so zum Sieden gebracht wird, dass die Dämpfe sich im oberen Drittel des Halses verdichten. Das Dampfgefäß enthält am Boden etwas Asbest, um nicht durch das herabfallende Substanzkügelchen zerschlagen zu werden, und läuft in einen engeren Hals aus, auf den oben zweckmässig kein erweitertes

Stück folgt. Mit dem Halse ist die Fallvorrichtung verbunden, welche einen schräg liegenden Glasstab l enthält, der durch einen übergebundenen elastischen Kautschukschlauch beweglich gemacht wird, so dass er herausgezogen werden kann, um dem Substanzkügelchen s den Durchgang zu gestatten. An der anderen Seite befindet sich ein kurzes Gasentwickelungsrohr, welches durch einen längeren Gummischlauch mit starken Wänden und geringem Lumen (1—2 mm) mit dem Gasmessapparat verbunden ist.

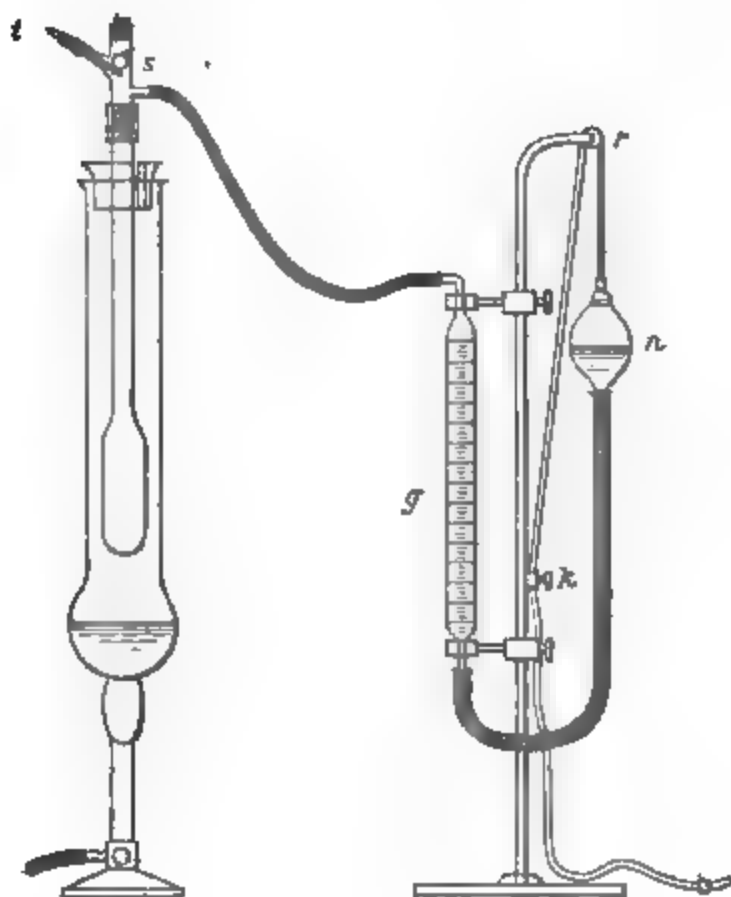


Fig. 102.

Zur Ausführung des Versuches wird das gefüllte Substanzkügelchen an seinen Ort gebracht, die Heizvorrichtung bei geöffnetem Stopfen des Fallapparates in Thätigkeit gesetzt, das Wasser in dem Messrohre auf den Nullstrich gebracht und nach dem Ausgleich der Temperatur der Stopfen geschlossen. Man beobachtet noch einige Zeit, ob der Wasserstand unverändert bleibt, regelt ihn nöthigenfalls und lässt dann durch Zurückziehen des Glasstabes l (Fig. 102) das Kügelchen fallen. Als bald beginnt ein Übertreten der Luft in die Messröhre; man folgt dem Vorgange durch Senken des Wassergefäßes n und liest, wenn nach einigen Minuten der Stand des Wassers in der Röhre sich nicht ändert, diesen ab. Das gefundene Luftvolum ist gleich dem Volum des Dampfes unter Reduktion auf die Temperatur in der Gasburette.

Die Einbringung der Substanz erfolgt, wenn es sich um feste Körper handelt, in massiven Stücken, die nöthigenfalls durch Pressen herzustellen sind, oder nach V. Meyer in Eimerchen aus Woodschem Metall¹⁾. Flüssigkeiten werden in Kügelchen mit zwei Spitzen, die vorher gewogen waren, eingesogen, worauf die Spitzen zugeschmolzen werden. Hält man die Spitzen schmal und dünn im Glase, so gelingt das Zuschmelzen sehr leicht. Es ist wünschenswert,

¹⁾ Ber. 23, 313 (1890).

die Kugeln möglichst vollständig anzufüllen, damit sie schon durch die Ausdehnung der Flüssigkeit, und nicht erst durch die Dampfbildung springen. Ein anderes, recht brauchbares Verfahren ist, die eine Spitze vor dem Füllen durch Eintauchen in geschmolzenes Woodsches Metall zu verstopfen, darauf das Kügelchen durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen in gewöhnlicher Weise zu füllen und die andere Spitze zuzuschmelzen. Die Tara des Kügelchens ist natürlich nach dem Anbringen des Metallstopfens zu nehmen.

Das Zuschmelzen der Kügelchen kann durch ein einfaches Zusammenfallenlassen des in die Flamme gehaltenen Röhrenendes erfolgen, oder durch „Abziehen“, indem man das Röhrchen an passender Stelle erweicht, und das überstehende Ende mit der Pinzette fasst und abzieht. Das letztere Verfahren bietet einen sichereren Schluss; man darf aber dabei nicht vergessen, bei der Wägung des gefüllten Kügelchens die abgezogene Spitze dazu zu legen, nachdem man sie durch Erwärmen von etwa darin gebliebener Flüssigkeit befreit hat. Handelt es sich um sehr leicht flüchtige Flüssigkeiten z. B. Äther, so gelingt das Abschmelzen nur dann, wenn man das Kügelchen mit einer Pinzette hält.



Fig. 103.

Findet man Schwierigkeit, ein Kügelchen von gewöhnlicher Form ohne Verlust zuzuschmelzen, so kann man sie in der Gestalt Fig. 103 anfertigen, welche ein bequemerer Arbeiten nach der Füllung gestattet. Der umgebogene Arm muss kurz, etwa bei *a* abgeschmolzen werden, um das Hängenbleiben zu verhindern. Beim Füllen durch Ansaugen wird der Arm *b* senkrecht in die Flüssigkeit getaucht.

Beim Verfahren von V. Meyer braucht die Temperatur des Heizbades nicht bekannt zu sein, sie muss nur konstant bleiben; in die Gleichung geht nur die Zimmertemperatur ein, bei welcher die Ablesung in der Gasmessröhre gemacht wird. Man liest ein an dem Stativ des Apparates aufgehängtes Thermometer ab. Ein Fehler von einem Grad in der Temperaturbestimmung bedingt einen Fehler von 0,3 Prozent in der Dichte.

Über gleichzeitige Temperatur- und Dampfdichtebestimmung siehe Mensching und Meyer, Zeitsch. f. physik. Chem. 1, 145 (1887). Ferner Biltz, Daselbst 19, 385 (1896), wo auch Literaturangaben, ferner Biltz, Praxis der Molekelgewichtsbestimmung (Berlin, 1898). Über Dampfdichtebestimmungen unter vermindertem

Druck: Schall, Berl. Ber. **23**, 919 (1890) und Bleier und Kohn, Wien. Monatsh. **20**, 909 (1899).

Verfahren von Dumas. In einem Kolben von 30 bis 200 ccm, dessen Hals schmal ausgezogen ist, werden einige Gramm der Substanz gebracht, worauf der Kolben in ein Bad gesenkt wird, dessen Temperatur mindestens 20° oberhalb der Siedetemperatur des Stoffes liegt. Nachdem keine Dämpfe mehr entweichen, wird der Hals der Länge nach erhitzt, um etwa anhaftende Flüssigkeit zu verdampfen, und dann abgeschmolzen, wobei Temperatur und Barometerstand notiert werden. Zur Bestimmung des Gewichtes der Substanz verfährt man meist ebenso, wie es Seite 152 bei der Beschreibung der Gaswägung permanenter Gase besprochen wurde.

Diese Art der Gewichtsbestimmung des Dampfes ist sehr unzweckmässig und sollte nur im Notfalle gehandhabt werden. Da es sich bei der Anwendung des Verfahrens von Dumas meist um etwas schwerer flüchtige Stoffe handelt, die bei Zimmertemperatur oder 0° nur einen sehr kleinen, wenn überhaupt messbaren Dampfdruck haben, so verfährt man weit zweckmässiger so, dass man nach dem Abschmelzen des Kolbenhalses das Ende desselben nach unten richtet, abkühlt, um den Dampf in der Spitze zu verdichten, und diese mit der Substanz darin nochmals abschmilzt. Man braucht dann zur Bestimmung des Gewichtes nur das abgeschmolzene Stück mit der Substanz darin zu wägen, es zu zerschneiden und nach dem Vertreiben der Substanz durch Erhitzen zurückzuwägen, und vermeidet so eine grosse Anzahl von Fehlerquellen.

Auch kann, wo es angeht, die unmittelbare Gewichtsbestimmung durch ein chemisch-analytisches Verfahren ersetzt werden, welches häufig weit genauere Messungen gestattet, als die Wägung. Handelt es sich z. B. um die Dampfdichte des Jods, so kann man die im Kolben als Dampf vorhanden gewesene Menge durch Ausspülen des Kolbens mit Jodkaliumlösung und Titrieren mit Thiosulfat viel genauer bestimmen, als durch Wägung. Denn man kann in diesem Falle mit $\frac{1}{100}$ -normaler Lösung auf einen Tropfen, d. h. $\frac{1}{20}$ ccm und somit 0.06 mg Jod messen, während die Wägung des Kolbens und die Bestimmung des Luftgewichtes schwerlich auf 1 mg genau ausgeführt werden kann. Noch günstiger gestalten sich die Verhältnisse bei Stoffen mit kleinem Molekulargewicht. Führt man bei der Dampfdichtebestimmung des Phosphors beispielsweise diesen in Magnesiumpyrophosphat über, so hat man statt der ungeschickten Wägung des Kolbens die bequeme Wägung eines 3.6 mal so schweren Niederschlages auszuführen.

Verfahren von Gay-Lussac und Hofmann. Eine Röhre von 2 bis 3 cm Weite und etwa 90 cm Höhe, die ihrer Länge nach mit einer Millimeterteilung versehen und in Bezug auf ihren



Fig. 104.



Fig. 105.

Rauminhalt untersucht ist, wird sorgfältig mit Quecksilber gefüllt, und in einer Wanne aufgestellt. Über die Röhre wird ein Mantel geschoben, den man zweckmässig, etwas abweichend von der üblichen Form, wie in der Fig. 104 herstellt. Der Mantel ist unten verjüngt, so dass er das Messrohr frei durchlässt und oben mit einem ausgehöhlten Stopfen verschlossen, der das Rohr in der Achse des Mantels festhält, und durch den das Dampfrohr *d* eintritt. Unten tritt der Mantel einige Centimeter tief unter das Quecksilber; auch kann er mit dem Messrohr durch ein übergeschobenes Stück weiten Gummischlauches verbunden werden.

Soll der Mantel für Röhren verschiedener Länge dienen, so kann man durch den oberen Stopfen einen verschiebbaren Stab führen, welcher unten umgekehrt becherförmig erweitert ist, um die Röhre festzuhalten, Fig. 105.

Zur Ausführung des Versuchs bringt man die gewogene Flüssigkeit in einem kleinen vollständig gefüllten Röhrchen mit eingeriebenem Glasstöpsel von unten durch das Quecksilber der Wanne in das Rohr hinein. Bei leicht verdampfenden Flüssigkeiten muss hierbei das Rohr so weit schräg gehalten werden, dass es vollständig mit Quecksilber gefüllt ist, da anderenfalls das Rohr durch emporgeschleudertes Quecksilber zertrümmert werden kann.

Hierauf wird oben in den Dampfmantel Dampf eingeleitet. Je nach der erwünschten Temperatur wählt man verschiedene Flüssigkeiten. Da der Dampf der Substanz in der Röhre unter vermindertem Druck steht, so braucht die Temperatur den gewöhnlichen Siedepunkt der Substanz nie zu übersteigen, und kann sogar, wenn

man passende Verhältnisse (grosser Raum, geringe Substanzmenge) wählt, erheblich tiefer liegen.

Die Temperatur ergibt sich meist genau genug aus dem bekannten Siedepunkt der Heizflüssigkeit. Das Volum wird an der Teilung abgelesen, wobei man auf die Wärmeausdehnung des Glases Rücksicht nimmt. Der Druck ist gleich dem Barometerstand minus der Quecksilberhöhe ab , wobei nicht zu vergessen ist, dass die letztere bei höherer Temperatur an der Millimeterskala am Glas abgelesen ist, und demgemäss reduziert werden muss. Auch muss oberhalb 100° auf den Dampfdruck des Quecksilbers Rücksicht genommen werden.

Letztere Korrektion ist sehr unsicher, da der Quecksilberdampf nur sehr langsam diffundiert und daher erst nach relativ langer Zeit (ca. 4—5 Stunden je nach Temperatur und Volum) seinen vollen Partialdruck ausübt. Für Bestimmungen mittlerer Genauigkeit ($\pm 2\%$) kann man den Dampfdruck des Quecksilbers mit der Hälfte des theoretischen Wertes in Rechnung bringen. Für genauere Bestimmungen muss die Korrektion experimentell ermittelt werden; vergl. Young, Zeitschr. physik. Chem. **29**, 210 (1898).

Dampfdruck des Quecksilbers in Millimetern Quecksilber.

100 ⁰	0.3	200 ⁰	17	300 ⁰	242
110	0.5	210	24	310	300
120	0.8	220	32	320	369
130	1.2	230	43	330	451
140	2	240	57	340	548
150	3	250	74	350	663
160	4	260	97	360	798
170	6	270	123	370	955
180	9	280	155	380	1140
190	12	290	195	390	1347

Kalibrierung von Gasmessröhren. Gasmessröhren werden wie andere Messgefässe möglichst unter den Umständen kalibriert, unter denen sie gebraucht werden. Bei dem Messapparat Fig. 102, S. 159 für den Apparat nach V. Meyer wird die verdrängte Luft über Wasser aufgefangen, und es gelten daher alle Regeln, welche S. 136 für die Kalibrierung von Büretten gegeben sind. Messröhren für den Gay-Lussac-Hofmannschen Apparat müssen dagegen mit Quecksilber trocken ausgewertet werden. Die Arbeit geschieht nach Bunsen in der Weise, dass man ein kurzes, starkwandiges,

einerseits zugeschmolzenes, andererseits eben abgeschliffenes Rohr von 2 bis 10 ccm Inhalt (je nach der zu untersuchenden Röhre) blasenfrei mit Quecksilber füllt, und nach dem Aufdrücken einer eben abgeschliffenen Glasplatte in die umgekehrt aufgestellte Röhre entleert. Man entfernt auch hier durch Bewegen die Luftblasen und liest an der Millimeterteilung die Einstellung des Quecksilbers ab. Alsdann wird eine zweite Portion Quecksilber eingetragen, wieder abgelesen, und so fort. Indem man durch Wägung des Quecksilbergehaltes des Messglases das Volum des letzteren nach S. 129 bestimmt, kann man eine Tabelle zusammenstellen, welche den zu jeder Ablesung gehörigen Inhalt der Röhre angiebt. Des bequemeren Gebrauches der Tabelle wegen berechnet man die Volume, welche für

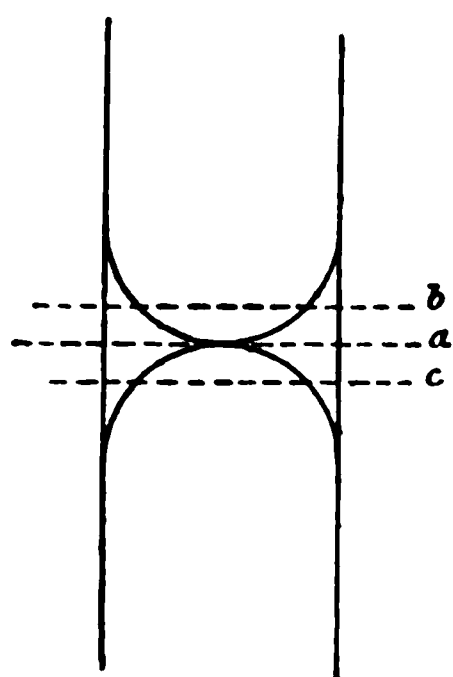


Fig. 106.

die ganzen Centimeter der Skala gelten, und fertigt sich kleine Interpolationstafeln (ähnlich, wie sie bei Logarithmentafeln in Gebrauch sind), um die Millimeter und ihre Zehntel berechnen zu können.

Vor Berechnung der Tabelle hat man noch auf den Umstand Rücksicht zu nehmen, dass der Quecksilbermeniskus während der Kalibrierung die entgegengesetzte Lage hat, wie bei dem Gebrauch der Röhre. Der Inhalt ist daher im letzteren Falle um den doppelten Betrag des ringförmigen Raumes grösser, welcher zwischen dem Meniskus und seiner

horizontalen Berührungsebene liegt. Um diese Berichtigung anzubringen, dient die nachstehende, von Bunsen angegebene Tabelle.

Durchmesser der Röhre	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	2.0	2.1	cm
Berichtigung	0.114	0.106	0.096	0.088	0.076	0.064	0.052	0.040	cm

Die Tabelle wird in der Weise benutzt, dass die unter „Berichtigung“ gegebene Zahl in Centimetern bei der Kalibrierung von der Ablesung an der Millimeterskala des Messrohres in Abrechnung gebracht wird, falls, wie das üblich ist, die Bezifferung vom geschlossenen Ende nach dem offenen hin geführt wird. Die Zahl giebt folgendes an. Denkt man sich den unteren Meniskus in eine Ebene abgeflacht, so würde diese, der Linie c entsprechend, das wahre dem eingegossenen Quecksilber entsprechende cylindrische Volum in der Röhre darstellen, und die Korrektur für den Meniskus würde gleich der Entfernung ac sein. Wird die Röhre aber

in umgekehrter Stellung benutzt, so ist an dem entsprechenden Meniskus weiter die Korrektur ba anzubringen, so dass die gesamte Verbesserung bc beträgt. Diese Grösse bc ist es nun, welche nach Bunsens direkten Messungen in die Tabelle aufgenommen ist.

Neuntes Kapitel.

Wärmeausdehnung, Siedepunkt, Dampfdrucke und kritische Grössen.

Wärmeausdehnung der Flüssigkeiten. Zur Messung des Einflusses der Temperatur auf das Volum der Flüssigkeiten dienen thermometerähnliche Gefässe, von Kopp Dilatometer genannt. Die einfachste, von Kopp angegebene Form ist in Fig. 107 *a* gezeichnet; sie besteht aus einer ziemlich weiten Kapillare, an welche unten eine Kugel geblasen ist, und die oben eine heberförmige Krümmung besitzt. Das Instrument wird durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen, zuletzt Siedenlassen der eingesogenen Flüssigkeit, während das umgebogene Ende in ein die Flüssigkeit enthaltendes Gefäss taucht, gefüllt. Durch Erhitzen des oberen Teiles der Kapillare bis zu dem Punkt, an dem der Flüssigkeitsfaden enden soll, wird die Füllung für die Beobachtung geregelt.

Eine verbesserte Form ist unter *b* abgebildet. Sie unterscheidet sich von der vorigen durch die unten angesetzte und nach oben geführte zweite Kapillare, welche eine bequemere Füllung gestattet. Man taucht zu diesem Zweck das Dilatometer in umgekehrter Stellung in die entgaste Flüssigkeit, und saugt an der kurzen Röhre. Nach dem Aufrechtstellen lässt man soviel Flüssigkeit auslaufen, bis die Kapillare zum gewünschten Punkt gefüllt ist, und verschliesst die Öffnung.

Bei der Anwendung wässriger Lösungen kann der Verschluss einfach durch etwas Siegellack bewirkt werden. Bei organischen

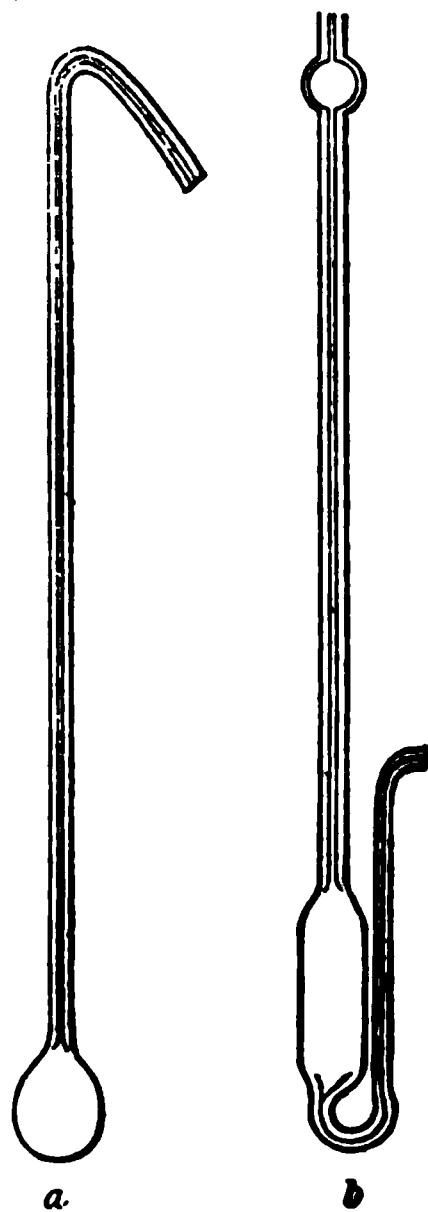


Fig. 107.

Flüssigkeiten ist dies nicht anwendbar. Man kann dann entweder einen kleinen Hahn anbringen, oder das erweiterte und ebengeschliffene Ende mit Hilfe eines kleinen Bügels mit Druckschraube, die eine Platte gegen die Öffnung presst, verschliessen. Als Dichtung legt man ein Stückchen dünnes Guttaperchablatt dazwischen.

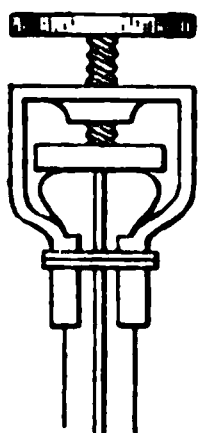


Fig. 108.

Die Befestigung des Bügels erfolgt, indem man die beiden mit Halbcylindern versehenen Arme des Bügels, die den Hals umfassen, mit dünnem Draht zusammenbindet. Diese Vorrichtung ist besser, als ein Hahn, da man diesen schwerlich bei den wechselnden Temperaturen völlig dicht halten kann; auch wird dieser im allgemeinen einen etwas grösseren schädlichen Raum bedingen.

Einen Hahn mit Quecksilberdichtung hat das Dilatometers Fig. 109. Man beschickt das Dilatometer, indem man es zunächst vollständig mit Quecksilber füllt, darauf in den Trichter die luftfreie Flüssigkeit bringt und diese durch Senken des

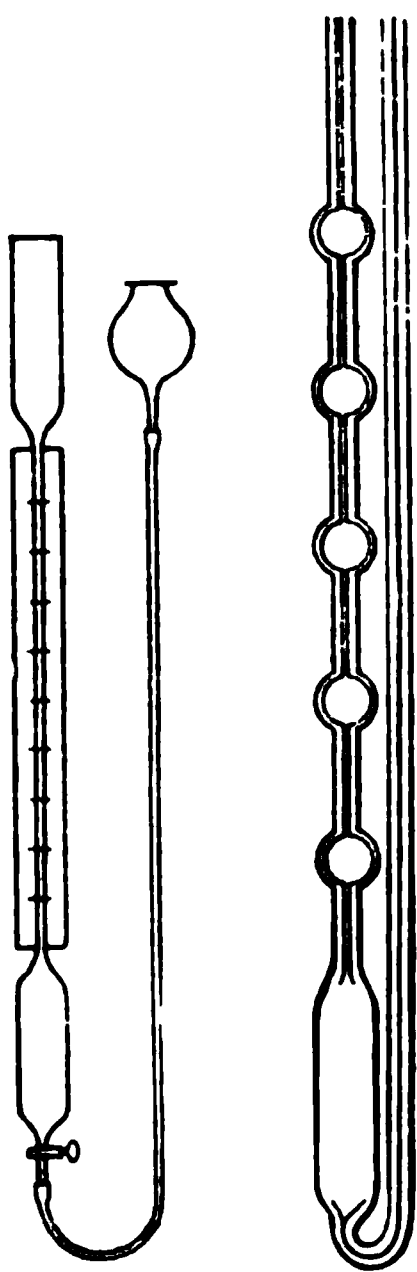


Fig. 109.

Fig. 110.

Quecksilberreservoirs in das Gefäss saugt. Über dem Hahn lässt man eine kurze Quecksilbersäule, wodurch eine sehr vollkommene Dichtung erzielt, andererseits aber eine Berührung des Dilatometerinhalts mit dem Hahnfett vermieden wird.

Eine dritte Form des Dilatometers ist unter Fig. 110 abgebildet. Sie hat den Zweck, die schwierige und unsichere Korrektur, welche die gewöhnlichen Dilatometer mit langer Röhre bezüglich des herausragenden langen Fadens erfordern, entbehrlich zu machen, indem die Röhre stark verkürzt wird, so dass das ganze Dilatometer in das Heizbad getaucht werden kann. Zu diesem Zweck ist die Röhre an vier bis sechs Stellen mit ausgeblasenen Erweiterungen versehen, zwischen denen sie einzelne Marken oder kurze Skalen trägt. Man benutzt ein solches Dilatometer derart, dass man durch Änderung der Temperatur die Flüssigkeit folgeweise auf die einzelnen Marken ein-

stellt, und wenn dies geschehen ist, die zugehörige Temperatur abliest. Durch Anwendung eines in kleineren Massen ausgeführten Thermostaten kann man leicht erreichen, dass die gefundene Temperatur lange genug konstant erhalten wird, damit man der

Gleichheit der Temperaturen des Thermometers und Dilatometers sicher ist. Bequemer ist die Anbringung einiger Skalenstriche (höchstens zehn) statt der einzelnen Marken, da man alsdann die Regulierung der Temperatur nur annähernd zu bewerkstelligen braucht¹⁾.

Zur Herstellung eines Dilatometers nach Fig. 90 wird zunächst aus einem Vorrat passender Röhren eine möglichst cylindrische ausgesucht, indem man einen Quecksilberfaden von etwa 6 cm Länge in die Röhre bringt, und seine Länge mittelst eines Zirkels an verschiedenen Stellen misst. Hat man ein geeignetes Stück gefunden, welches sich durch die unveränderte Länge des Fadens wesentlich cylindrisch erweist, so versieht man es auf der Teilmaschine mit einer Teilung, etwa in Millimetern. Alsdann wird die Röhre kalibriert (S. 73), worauf schliesslich das Gefäss und die zweite Kapillare, die man ziemlich eng nimmt, angesetzt werden²⁾. Man füllt dann das Dilatometer mit Quecksilber, bestimmt dessen Stand beim Gefrier- und beim Siedepunkt des Wassers (Barometerkorrektion!), ferner das Gewicht der Quecksilbermenge, und schliesslich das Gewicht eines ziemlich langen Quecksilberfadens, dessen Länge man an verschiedenen Stellen der Röhre bestimmt. Das Mass der Übereinstimmung der mit der Kaliberkorrektion reduzierten Längen ergibt, wie gut die Korrektion gelungen ist. Bei der letzten Operation muss die Temperatur des Zimmers abgelesen werden.

Um die Konstanten des Dilatometers zu berechnen, reduziert man zunächst die Länge l des gewogenen Quecksilberfadens mittelst der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers im Glase, 0.00015 auf 0^0 , und erhält durch Division dieser Länge in das Gewicht die einem Skalenteil entsprechende Gewichtsmenge, die z heissen mag. Von dem Gewicht des Quecksilbers, welches das Dilatometer bei 0^0 bis zum Teilstrich d_0 gefüllt hatte, zieht man den Wert zd_0 ab, und findet so das Gewicht G des Quecksilbers, welches bei 0^0 das Dilatometer bis zum Anfangspunkt der Teilung füllt. Dieses Gewicht G giebt, durch z dividiert, den Rauminhalt I_0 des Dilatometers bis zum Anfangspunkt der Teilung, ausgedrückt

¹⁾ Bei allen Dilatometern ist das Anbringen eines inneren Rührers sehr zweckmässig. Der Rührer besteht aus einem zugeschmolzenen Glasröhrchen, in dem sich Eisendraht befindet; durch einen Magneten kann er von aussen bewegt werden. Vergl. z. B. Forch, Wied. Ann. 55, 100 (1895).

²⁾ Über eine sehr bequeme Methode zum Kalibrieren nicht allzu enger Kapillaren (von 0.5 mm Durchmesser aufwärts) nach dem Prinzip der Bürettenkalibrierung (Seite 136) vergl. Hulett, Zeitschr. physik. Chem. 33, 238 (1900).

durch den Rauminhalt eines Skalenteils der Röhre. Der Wert von I_0 ist das Mass der Empfindlichkeit des Dilatometers.

Alle Beobachtungen werden so berechnet, dass zu I_0 der abgelesene korrigierte Skalenwert gefügt wird, woraus sich das entsprechende Volum in der oben erwähnten Einheit ergibt. Hierzu muss noch die von der Wärmeausdehnung des Dilatometers herührende Volumzunahme gefügt werden. Um den Ausdehnungskoeffizienten des Dilatometers zu bestimmen, dienen die beiden Ablesungen des Quecksilberstandes bei 0° und bei 100° . Berechnet man in der oben angegebenen Weise die beiden Volume, und dividiert das bei 0° beobachtete in den Unterschied der Volumina bei 100° und 0° , so erhält man eine Zahl, die um 0.015 oder 0.016 liegt, und den Unterschied zwischen der Wärmeausdehnung des Quecksilbers und der des Glases darstellt. Zieht man diese Zahl von 0.01824 ab, welche die Ausdehnung des Quecksilbers von 0° bis 100° darstellt (das Volum bei 0° gleich Eins gesetzt), so erhält man die Ausdehnung des Glases zwischen 0° und 100° , und der hundertste Teil davon ist der Ausdehnungskoeffizient des Glases.

Bei gewöhnlichem Thüringer Glase liegt der Ausdehnungskoeffizient zwischen 0.000028 und 0.000031; Jenaer Thermometerglas hat 0.000024.

Um die Temperaturkorrektur des Dilatometers bequem zu berechnen, drückt man sie am besten gleichfalls in Skalenteilen aus. Zu diesem Zweck multipliziert man den Wert $I_0 + d_0$ mit 1.01824, und erhält so nach Abzug von I_0 den Punkt, an welchem das Quecksilber bei 100° gestanden haben müsste, wenn das Glas sich nicht ausgedehnt hätte. Wird von dieser Grösse 1.01824 ($I_0 + d_0$) — I_0 der wirklich bei 100° abgelesene Stand des Quecksilbers d_{100} abgezogen, so giebt der Unterschied die Zahl der Skalenteile, um welche sich das Volum des Dilatometers zwischen 0° und 100° vergrössert hat; der hundertste Teil hiervon, der b heissen mag, ist die Korrektur für jeden Temperaturgrad, und zu jeder Volumbestimmung bei t° muss die Grösse bt hinzugefügt werden.

Schliesslich ist noch die Korrektur für den herausragenden Faden anzubringen. Aus der noch nicht für die Glasausdehnung korrigierten Ablesung ergibt sich die scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit im Glase, die von der mittleren Temperatur des Fadens, welche man durch ein am Dilatometer angebrachtes Thermometer (am besten Fadenthermometer mit der gleichen Flüssigkeit, wie im Dilatometer; vergl. S. 66) erfährt, bis zur eben vorhandenen Temperatur des Dilatometers zu berechnen ist, indem das Volum bei der

Mitteltemperatur als Einheit dient. Mit dieser scheinbaren Ausdehnung wird die Länge des herausragenden Fadens multipliziert, wodurch sich die Korrektur wiederum in Skalenteilen ergibt.

Diese letztere Korrektur ist die misslichste von allen, da die Bestimmung der mittleren Temperatur des Fadens sehr unsicher ist, und bedingt relativ bedeutende Fehler. Aus diesem Grunde müssen alle sehr genauen Messungen der Ausdehnung von Flüssigkeiten so geführt werden, dass die ganze Röhre an der Temperatur teil nimmt.

Die vorstehende Beschreibung gilt für die Dilatometer Fig. 107 und 109. Will man die Form Fig. 110 anwenden, so hat man den Quecksilberinhalt des Dilatometers und der zwischen den einzelnen Marken belegenen Volume zu bestimmen, was am bequemsten durch Ausfliessenlassen und Wägen geschieht. Der Ausdehnungskoeffizient ergibt sich am besten, wenn man das Dilatometer bei 0° vollständig mit Quecksilber füllt, und das Gewicht, sowie das Gewicht des bei 100° ausgetretenen Quecksilbers bestimmt. Als vorläufiges Mass des Volums dient am bequemsten unmittelbar das Gewicht des Quecksilbers, und alles wird, wie vorher in Skalenteilen, in Quecksilbergewicht, bei 0° gemessen, ausgedrückt.

Man erhält auf diese Weise schliesslich eine Tabelle von zusammengehörigen Volumen und Temperaturen, erstere in einer willkürlichen Einheit. Indem man die Volume durch den Wert dividiert, welcher bei der Normaltemperatur beobachtet worden ist, erhält man schliesslich alle Volume auf das Volum bei dieser Temperatur als Einheit reduziert.

Um aus den einzelnen zusammengehörigen Werten von v und t nun die Beziehung für alle zwischenliegenden Temperaturen zu finden, trägt man entweder die Werte in Koordinatenpapier und verbindet sie durch eine stetige Kurve, oder man berechnet eine Formel von der Gestalt $v_t = v_0 (1 + at + bt^2)$. Für Messungen von nicht ausserordentlicher Genauigkeit pflegen die beiden ersten Glieder zu genügen, ein Glied mit t^3 ist nicht erforderlich.

Die Genauigkeit, mit der Ausdehnungskoeffizienten bestimmt werden können, ergibt sich aus der Thatsache, dass der Fehler einer Volumbestimmung (besonders bei höheren Temperaturen etwa ± 0.00002 beträgt. Wird eine noch grössere Genauigkeit angestrebt, so sind folgende Umstände in Betracht zu ziehen: 1. Änderung des Volums durch den hydrostatischen Druck der Flüssigkeitssäule (besonders beim Kalibrieren mit Quecksilber); der Betrag dieses Einflusses wird experimentell ermittelt, indem das Dilatometer bei einer bestimmten Temperatur einmal in horizontaler und einmal in

vertikaler Lage beobachtet wird. 2. Abhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten des Glases von der Temperatur. Man beobachtet den Quecksilberstand bei einer Reihe von Temperaturen und bestimmt auf rechnerischem oder graphischem Wege die Abweichung der Volum-Temperaturkurve des Glases von der einfachen linearen Beziehung. Die Beziehung zwischen Volum und Temperatur in der Wasserstoffskala ist bei Quecksilber genau bekannt; sie lässt sich durch die Formel ausdrücken

$$V_t = V_0 (1 + 0.0001816 t + 0.000000008 t^2).$$

3. Volumnachwirkungen beim Glase (vergl. S. 62). Von dieser Fehlerquelle macht man sich frei, wenn man auf jede Volumbestimmung bei irgend welcher Temperatur unmittelbar eine Volumbestimmung bei 0° folgen lässt. Um von der Grössenordnung der Volumnachwirkungen eine Vorstellung zu geben seien folgende Zahlen angeführt. Ein Gefäss aus Jenaer Glas 16'', das nach monatelangem Lagern bei 0° genau 1000 ccm fasst, enthält bei 100° 1002.424 ccm, gleich darauf auf 0° abgekühlt 1000.015 ccm. Bei Jenaer Glas 59'' sind die entsprechenden Zahlen 1000.000; 1001.779; 1000.006. Bei gewöhnlichem Thüringer Glas etwa 1000.000; 1003.000; 1000.050.

Über Vorsichtsmassregeln beim Arbeiten mit dem Dilatometer siehe Scheel, Wied. Ann. **47**, 440 (1892), Chappuis, daselbst **63**, 202 (1897), de Lannoy, Zeitschr. physikal. Chem. **18**, 443 (1895). Über die absolute Bestimmung von Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeiten nach dem Prinzip der kommunizierenden Röhren, siehe Thiesen, Scheel und Diesselhorst, Wied. Ann. **60**, 340 (1897), Abh. der physik.-technischen Reichsanstalt III, **1** u. Zeitschr. Instrum. **1900**, 345.

Bestimmung des Molekularvolums von Flüssigkeiten bei ihrem Siedepunkt. Infolge der von Kopp eingeführten Vergleichung der Molekularvolums, welche die flüssigen Stoffe bei ihren Siedetemperaturen unter normalem Druck aufweisen, wird die Bestimmung dieser Grösse besonders häufig ausgeführt. Man kann sie zunächst auf dilatometrischem Wege ermitteln, da es meist nicht schwierig ist, die Flüssigkeiten im Dilatometer einige Grade über ihren Siedepunkt zu erwärmen, ohne dass Sieden eintritt. Kürzer führen aber Methoden zum Ziel, welche die fragliche Grösse unmittelbar ergeben.

Das Prinzip dieser Methoden ist von Ramsay angegeben worden; es besteht darin, dass man ein geeignetes Pyknometer mit der Flüssigkeit füllt und in dem Dampf erwärmt, den dieselbe beim

Sieden unter dem fraglichen Druck aussendet. Von den Formen des Pyknometers, welche Ramsay, Schiff und Loth. Meyer angegeben haben, sind die der beiden letzteren die zweckmässigeren. Schiff benutzt ein Pyknometer, welches sich von den Flaschenpyknometern nur dadurch unterscheidet, dass der schmale Teil des Halses etwas länger ist, und statt des Striches eine Teilung trägt. Man erwärmt im Dampfe, lässt etwaige Luft- oder Gasblasen durch Anklopfen oder Nachhelfen mit einem Platindraht entweichen, und entfernt mittelst einer Kapillare soviel von der Flüssigkeit, dass der Meniskus innerhalb der Skala liegt. Nach dem Ablesen der genauen Stellung desselben wird das Pyknometer herausgenommen, verschlossen und nach dem Abkühlen gewogen. Durch vorangegangene Bestimmung der Tara, des Inhalts sowohl des Pyknometers wie des geteilten Halses, und des Ausdehnungskoeffizienten erlangt man die Daten zur Berechnung. Sei p die Tara des leeren Pyknometers, g_0 das Quecksilbergewicht bei 0° bis zum Anfang, g_s bis zum Ende der Skala, welche s Teile trage, so ist der Inhalt I_0 des Pyknometers bei 0° gleich $0.07356 g_0$, der Inhalt i_0 jedes Skalenteils $0.07356 \frac{g_s - g_0}{s}$, und hat man daher bis zum Skalenteil n abgelesen, so beträgt der Inhalt $I_0 + ni_0$ bei 0° ; bei der Temperatur t beträgt er $(I_0 + ni_0)(1 + \beta t)$, wo β der Ausdehnungskoeffizient des Glases ist, der in bekannter Weise bestimmt werden muss. Auch darf die Korrektur für den Meniskus nicht vergessen werden, da bei der Volumbestimmung mit Quecksilber ein konvexer, bei der Untersuchung der Flüssigkeiten ein konkaver Meniskus den Inhalt begrenzt. Bei einigermaßen schmalen Hals kann man in erster Annäherung beide Menisken als Halbkugeln ansehen, und hat dann für jeden den Betrag von $\frac{1}{3}$ des Radius des Halses bei der Skalenablesung in An- resp. Abrechnung zu bringen.

Noch bequemer in der Handhabung ist die von L. Meyer angegebene, von Neubeck (Zeitschr. f. phys. Chem. I, 652, 1887) beschriebene Form des Pyknometers (Fig. 111), bei welcher der Hals in Gestalt einer schmalen Röhre zuerst nach unten geführt, und dann wieder kurz aufgebogen ist. Der Apparat wird in die in einem Kolben siedende Flüssigkeit gebracht und durch abwechselnde Vermehrung und Verminderung des Druckes gefüllt, während der unterste Teil in die Flüssigkeit taucht. Ist dies ohne nachbleibende Luftblase gelungen, so hebt man den Apparat, der an einem steifen Draht



Fig. 111.

aufgehängt ist, in die Höhe, lässt ihn die Temperatur des Dampfes annehmen, worauf er abgekühlt, gereinigt und gewogen wird. Den Inhalt und die Wärmeausdehnung ermittelt man in gewohnter Weise.

Dampfdruck, Siedepunkt. Der Druck gesättigter Flüssigkeitsdämpfe wird entweder nach der statischen Methode durch Bestimmung des Druckes in einem abgeschlossenen Volum, oder nach der dynamischen Methode durch Ermittlung der Siedetemperatur bei gegebenem Druck bestimmt. Bei der ersten Methode herrscht zwischen der Flüssigkeit und ihrem Dampf (praktisch) dauerndes Gleichgewicht, während bei der dynamischen Methode das Temperaturgleichgewicht ein stationäres ist, bedingt durch die gleichzeitige Zu- und Abfuhr von Wärme. Die statische Methode ergibt daher den thatsächlichen Dampfdruck der im Apparat befindlichen Flüssigkeit, während die dynamische nur die quantitativ vorherrschenden Vorgänge anzeigt. Bei Verwendung vollständig einheitlicher Flüssigkeiten geben beide Methoden identische Resultate¹⁾, jedoch sind derart reine Flüssigkeiten nur sehr schwierig zu haben. Spurenhaft gelöste flüchtige Stoffe²⁾ (Luft, Benzol) verändern den Siedepunkt nicht merklich, weil sie ausserordentlich bald fortdestillieren, erhöhen aber den thatsächlichen statisch gemessenen Dampfdruck der Flüssigkeit häufig sehr bedeutend. Wo es sich also um die Druckmessung eben derartiger „verunreinigter“ Flüssigkeiten handelt, führt nur die statische Methode zum Ziel, während die dynamische Methode vorzuziehen ist, wenn man trotz des Vorhandenseins geringer Mengen flüchtigerer Verunreinigungen den Dampfdruck der Hauptmenge der Flüssigkeit wissen will.

Statische Methode der Dampfdruckmessung. Man verfährt im allgemeinen ebenso wie bei der Gay-Lussacschen Methode der Dampfdruckbestimmung (S. 162). Man kann auch das Barometerrohr oben zu einer Kapillare ausziehen und durch diese die Flüssigkeit einsaugen, worauf die Kapillare abgeschmolzen wird³⁾. Die Flüssigkeiten müssen möglichst gasfrei gemacht sein (vgl. darüber das Kapitel über Löslichkeit der Gase in Flüssigkeiten). Der Einfluss

¹⁾ Ramsay und Young. B. B. 19, 2109 (1886). Kahlbaum, Zeitschr. physik. Chem. 13, 14 (1894).

²⁾ Tammann, Wied. Ann. 32, 683 (1887).

³⁾ Vergl. u. a. Raoult, Zeitschr. physik. Chem. 2, 353 (1888). Beckmann, daselbst 4, 534 (1889). Woringen, daselbst 34, 257 (1900). Emden, Wied. Ann. 31, 145 (1887). Dieterici, daselbst 68, 858 (1889). Thiesen und Schell, Abh. der physik.-techn. Reichsanstalt 3, 71.

flüchtiger Verunreinigungen ist um so geringer, je grösser der Dampf-
raum relativ zum Flüssigkeitsvolum ist. Nichtflüchtige Verunreini-
gungen üben einen merklichen Einfluss erst dann aus, wenn das
übrigbleibende Flüssigkeitsvolum ein sehr kleiner Bruchteil des
ursprünglichen ist. Der Dampfdruck des Quecksilbers braucht auch
bei höheren Temperaturen nicht berücksichtigt zu werden.

Von dem störenden Einfluss leicht flüchtiger Verunreinigungen
kann man sich häufig dadurch frei machen, dass man den Partial-
druck der Verunreinigung zu beiden Seiten des Manometers praktisch
gleich macht. Dies wird z. B. bei Wasser und wässe-
rigen Lösungen durch das Differentialtensimeter
(Fig. 112) erreicht¹⁾. Man bringt in die eine Kugel
konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, oder
ein beliebiges anderes Absorptionsmittel für Wasser-
dämpfe ohne messbaren Eigendruck, in die andere
Kugel die zu messende wässerige Flüssigkeit, in das
Manometer (ca. 2—3 mm Durchmesser) die Indikator-
flüssigkeit (Quecksilber, Olivenöl, Paraffinöl); hierauf
schmilzt man alle Öffnungen bis auf eine zu, die mit
der Luftpumpe verbunden wird. Das Tensimeter wird
hierauf in horizontaler Lage möglichst weitgehend aus-
gepumpt, von der Pumpe abgeschmolzen und etwa
eine halbe Stunde sich selbst überlassen. Während
dieser Zeit, sowie beim Auspumpen ist es ratsam, den
Flüssigkeitsbehälter in einer Kältemischung zu kühlen.

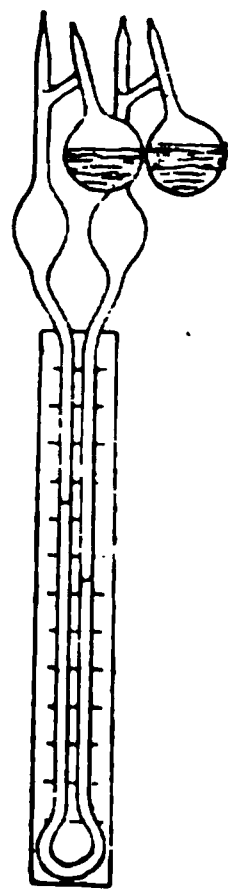


Fig. 112.

Wenn der Apparat sich in horizontaler Lage befindet, sammelt sich
die Manometerflüssigkeit in den Erweiterungen des Manometerrohres
an, so dass die noch vorhandene Luft im ganzen Apparat den
gleichen Druck annimmt. Das Tensimeter wird jetzt senkrecht ge-
richtet und in den Thermostaten gebracht, wo sich nach einiger
Zeit die dem Dampfdruck der wässerigen Lösung entsprechende
Niveaudifferenz im Manometer einstellt. Durch Neigen kann das
Manometer beliebig empfindlich gemacht werden (S. 115). Auch
kann man die Trockenkammer und den Flüssigkeitsraum durch einen
(gut schliessenden!) Hahn verbinden, welcher während des Aus-
pumpens offen ist, nach dem Auspumpen aber geschlossen wird;
das Auspumpen kann dann in vertikaler Lage geschehen, so dass
die Erweiterungen überflüssig sind. An Stelle des Hahns kann
auch ein einfaches Verbindungsrohr dienen, welches nach dem

¹⁾ Vergl. Frowein, Zeitschr. physik. Chem. 1, 1 (1887), 17, 52 (1895).

Auspumpen zugeschmolzen wird, endlich der Seite 154 Anm. erwähnte Quecksilberverschluss.

Ist ein passendes Absorptionsmittel für die Flüssigkeitsdämpfe nicht bekannt, so kann man sich durch sehr energisches Kühlen der einen Kugel (Äther und feste Kohlensäure) helfen. Den Betrag der Luftkorrektur ermittelt man, indem man beide Kammern mit Äther und fester Kohlensäure abkühlt und den Manometerstand abliest.

Das Differentialtensimeter dient natürlich auch zur Messung des Drucks gasförmiger Stoffe, die mit festen Stoffen im Gleichgewicht sind, z. B. des Dampfdrucks krystallwasserhaltiger Salze. Die festen Stoffe müssen möglichst fein gepulvert angewandt werden; es muss ferner für die genügende Anzahl „Phasen“ gesorgt sein. (Vergl. Löslichkeit fester Stoffe in Gasen). Über dynamische Messungen siehe Linebarger, Zeitschr. physik. Chem. 13, 500 (1894).

Indirekte statische Methoden. Bei wässerigen Flüssigkeiten kann man den Druck des Wasserdampfes nach den hygrometrischen Methoden (Taupunkt, Haarhygrometer) bestimmen, oder die Gewichtszunahme, die ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erfährt, wenn er in einem Vakuum neben der zu untersuchenden Flüssigkeit längere Zeit steht¹⁾.

Dynamische Methode. Siedepunkt. Haupterfordernis der Abwesenheit erheblicher konstanter Fehler in den Siedepunktsbestimmungen ist, dass Thermometer, Flüssigkeit und Dampf die gleiche Temperatur haben und dass die Dampfschicht in unmittelbarer Berührung mit Flüssigkeit und Thermometer frei von flüchtigen Verunreinigungen ist²⁾.

Das Thermometer steht durch Strahlung und Leitung in ständigem Wärmeaustausch mit der Aussenwelt; es wird also im allgemeinen nur dann die Temperatur der Umgebung annehmen, wenn die Wärmezufuhr und Abfuhr gross ist, wenn also die Flüssigkeit rasch verdampft, wenn die Thermometerkugel mit der verdampften Flüssigkeit direkt in Berührung steht, und wenn der Austausch des Thermometers mit der Aussenwelt auf ein Minimum reduziert ist.

Da gasfreie Flüssigkeiten sich häufig sehr weit überhitzen lassen, dann stossweise sieden, wobei nur relativ schlechter Wärmeaustausch zwischen Dampf und Flüssigkeit stattfindet, so zeigt ein direkt

¹⁾ Vergl. auch Müller Erzbach, Zeitschr. physik. Chem. 19, 138 (1892).

²⁾ Durch starkes Luftdurchleiten kann der „Siedepunkt“ stark heruntergedrückt werden. Kahlbaum, B. B. 18, 3152. Vergl. auch Löslichkeit von Flüssigkeiten in Gasen.

in die siedende Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer leicht zu hohe Temperatur an. Das beste Mittel um Überhitzung zu vermeiden besteht darin, die Flüssigkeit durch Ein- resp. Überleiten ihres eigenen Dampfes bis zur Siedetemperatur zu erhitzen.

Dies erreicht man am einfachsten dadurch, dass man das Thermometer in den Dampf der siedenden Flüssigkeit hineinbringt. Die zunächst auf dem Thermometer kondensierte Flüssigkeit wird weiterhin nur durch den nachströmenden Dampf erhitzt und das Thermometer zeigt den Siedepunkt dieser auf der Thermometerkugel kondensierten Flüssigkeit an.

Der Dampfraum besteht im einfachsten Fall aus einem vertikalen Rohr, welches man besonders bei Siedetemperaturen von etwa 50° aufwärts mit einem Filz- (Fig. 113) oder Dampfmantel Fig. 114

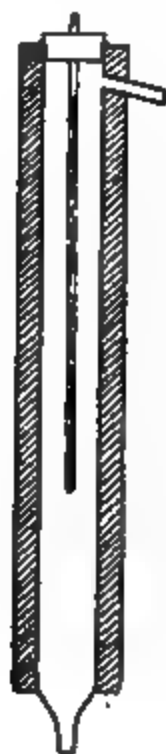


Fig. 113.

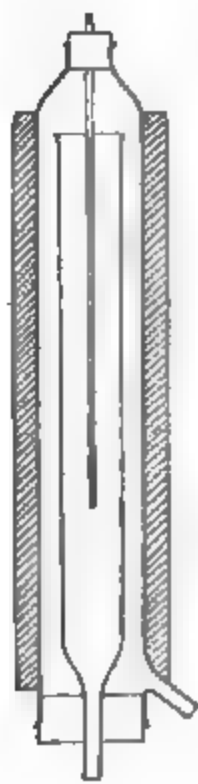


Fig. 114.

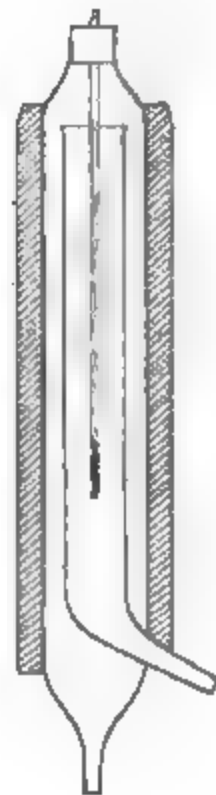


Fig. 115.

und 115 (Kahlbaum) umgibt¹⁾. Als Schutz gegen direkte Bestrahlung des Thermometers durch die Heizflamme dienen Biegungen am Zuleitungsrohr, Asbestschirme, eine Lage Granaten im Siedegefäss oder im Dampfrohr, endlich das Umwickeln der Thermometerkugel mit Asbest oder Watte. Die Temperaturfehler, welche durch Überspritzen der siedenden Flüssigkeit resultieren, sind sehr klein, besonders wenn es sich um einheitliche Flüssigkeiten handelt,

¹⁾ In den Figuren 113 bis 115, 119 und 121 deutet die Schraffierung einen Schutzmantel aus wärmeisolierendem Material an (Filz, Watte, Asbest, Luft, Dampf etc.).

zudem ist diese Fehlerquelle häufig durch die Konstruktion des Dampfrohrs ohnehin vermieden.

Erheblich verunreinigte Flüssigkeiten müssen zuvor unter Benutzung von Dephlegmatoren fraktioniert werden¹⁾. Ein sehr wirksamer, dabei einfach herzustellender Dephlegmator ist der Hempel'sche²⁾ (Fig. 116). Die Füllung besteht aus ca. 4 mm grossen Glaskugeln. Zum Destillieren kleiner Flüssigkeitsmengen eignet er sich weniger, da an den Glasperlen nach Beendigung der Destillation eine relativ grosse Menge Flüssigkeit haften bleibt. Zum Fraktionieren



Fig. 116.



Fig. 117.



Fig. 118.

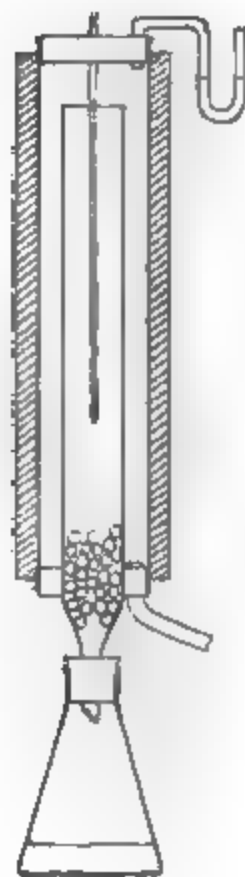


Fig. 119.

kleiner Mengen bringt man daher die Glasperlensäule direkt in das cylinderförmige Siedegefäss (Fig. 117) oder wendet den Young'schen „Birnen“ Dephlegmator an (Fig. 118)³⁾.

Auch bei genauen Siedepunktsbestimmungen fast reiner Flüssigkeiten wird man zur Sicherheit vor den Dampfraum einen Dephlegmator vorschalten. Der in Fig. 119 abgebildete Apparat,

¹⁾ Das Trennen von Flüssigkeiten, die konstant siedende Gemenge bilden, gelingt nur durch abwechselndes Fraktionieren bei zwei verschiedenen Drucken.

²⁾ Zeitschr. analyt. Chem. 20, 502 (1881), vergl. auch Young, Journ. Chem. Soc. 1899, 694, über die relative Wirksamkeit verschiedener Dephlegmatoren.

³⁾ Bei hochsiedenden Flüssigkeiten muss der Dephlegmator gut geschützt, eventuell von aussen auf die erforderliche Temperatur erwärmt werden.

der sich jederzeit leicht herrichten lässt, kann z. B. zur Kontrolle des 100°-Punktes eines Thermometers an Stelle des Fig. 32 abgebildeten dienen.

Bei Flüssigkeiten, welche beim gewünschten Druck unter Zimmertemperatur sieden, ist es natürlich nicht statthaft, das Thermometer in den Dampfraum zu bringen, da sich auf dem Thermometer überhaupt keine Flüssigkeit kondensieren wird. (Ramsay, B. B. 19, 2112). Man muss dann das Thermometer in die Flüssigkeit tauchen (s. w. u.), oder das von Ramsay und Young¹⁾ allgemein für dynamische Bestimmung des Dampfdrucks vorgeschlagene Verfahren anwenden.

Bei diesem Verfahren wird ein Thermometer an der Kugel mit passendem porösem Material, Baumwolle oder Asbest umwickelt, und mittelst eines Stopfens luftdicht in eine Siederöhre *S* mit seitlichem Ansatz *r* gesetzt. Durch denselben Stopfen tritt das Rohr eines Hahntrichters *H*, dessen ausgezogene Spitze an der Thermometerkugel mündet. Man verbindet das Ansatzrohr *r* mit einer gekühlten Vorlage und einem grösseren Raum, der als Windkessel dient, um etwaige Druckschwankungen aufzunehmen und setzt das Siedegefäss *S* in ein Bad, dessen Temperatur oberhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit unter dem vorhandenen Druck liegt. Der Versuch wird so geleitet, dass man die Flüssigkeit in den Tropftrichter *H* bringt, die Umhüllung des Thermometers zunächst durch Öffnen des Hahnes vollständig benetzt, und dann den Hahn so stellt, dass Flüssigkeit in demselben Masse Zutritt, wie sie langsam durch *r* abdestilliert (noch besser so, dass sie langsam von der Asbesthülle abtropft).

Die zur Verwendung gelangenden Flüssigkeiten müssen rein sein, da andernfalls der schwerer flüchtige Anteil sich in der porösen Umhüllung anreichert.

Siedepunkte von Lösungen oder Gemengen. Bei Lösungen und Gemengen ist es nicht statthaft, das Thermometer in

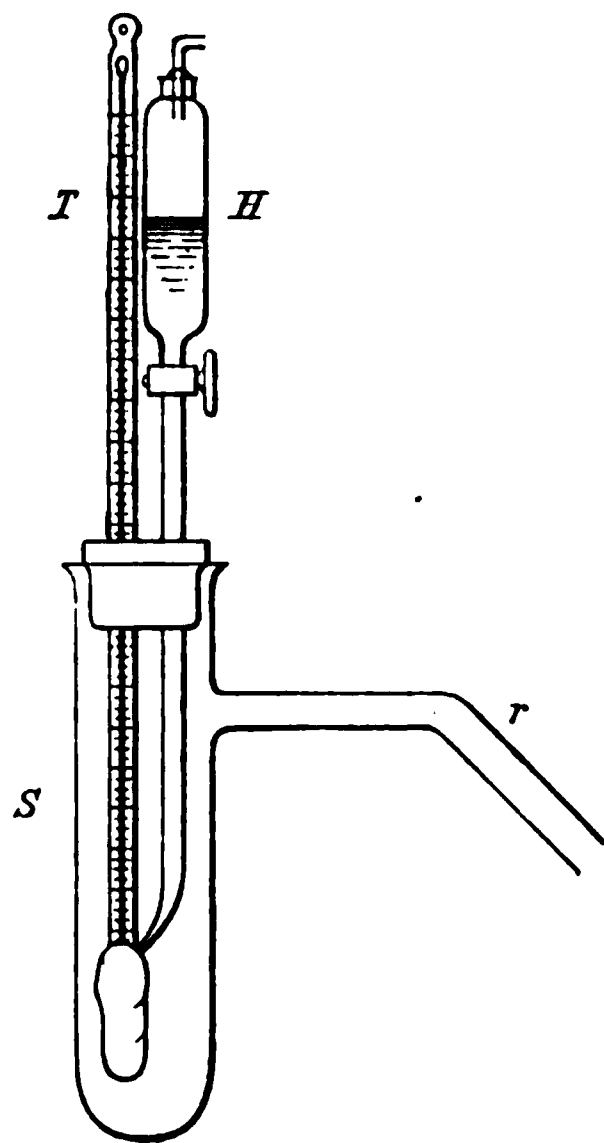


Fig. 120.

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 1, 237 (1887).

den Dampfraum zu bringen, da die Zusammensetzung der auf den Thermometer sich niederschlagenden Flüssigkeit eine andere ist als die der ursprünglichen.

Der geeignetste Apparat ist der Fig. 121, da eine Überhitzung, sowie ein Auseinanderdestillieren der Komponenten relativ

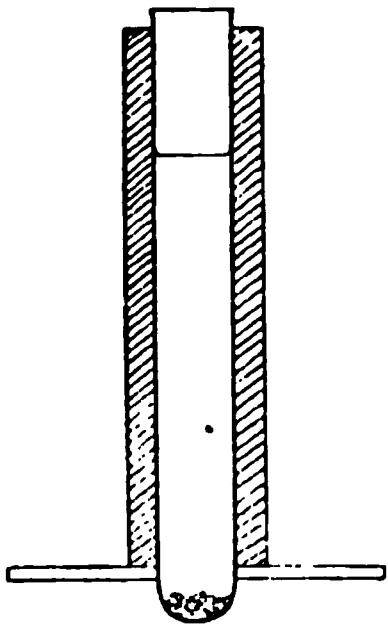


Fig. 121.

leicht vermieden werden kann. (Bei Dauerversuchen wird ein Rückflusskühler angebracht). Durch gleichmässiges kräftiges, fast stürmisches Sieden, durch eine genügend hohe Schicht (direkt nicht geheizter) Flüssigkeit, die vom Dampf durchsetzt wird, durch eine genügend hohe¹⁾ Schicht „Füllmaterial“, d. h. Glasperlen, Granaten, Platintetraeder (s. w. u.), welche die Dampfblasen verteilen, wird für gute Berührung zwischen Flüssigkeit und Dampf gesorgt. Richtiges Sieden erkennt man daran, dass weder eine recht bedeutende

Veränderung der Heizflamme, noch Hinzufügen von weiterem Füllmaterial die Temperatur um mehr als einige Tausendel Grad ändern. (Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. 21, 248, 1896).

Das Thermometer muss in die nicht siedende Flüssigkeit soweit eintauchen, dass die Kugel eben bedeckt ist.

Siederleichterer. Gegen das „Stossen“ gasfreier Flüssigkeiten erweisen sich hineingebrachte Gasbläschen sehr wirksam: man leitet entweder einen langsamen Gasstrom durch eine feine Ka-



Fig. 122.

pillare unter das Füllmaterial ein, oder bringt dorthin poröse lufthaltige Körper: an einem Ende zugeschmolzene Kapillarröhren, Bimsstein- oder Specksteinstückchen, Kügelchen aus (Platin)-Drahtnetz oder am besten „Platintetra-

eder²⁾“ nach Beckmann (Fig. 122). Alle diese Mittel verlieren im allgemeinen ihre Wirksamkeit, wenn das Sieden ein- oder einigemal unterbrochen wird.

Stets wirksam ist eine lokale starke Überhitzung, die durch

¹⁾ Eine zu hohe Schicht hindert dagegen die Vermischung der Flüssigkeit.

²⁾ Zur Herstellung wird Platinblech (100 qcm = 2 g) zu einem ca. 4 mm dicken Cylinder dicht zusammengerollt und diese Rolle in kurze Stückchen zerschnitten, wobei nach jedem Schnitt die Rolle 180° um ihre Längsachse gedreht wird. Diese „Platintetraeder“ sind wegen ihrer grossen Oberfläche und guten Wärmeleitung gleichzeitig ein ausgezeichnetes Füllmaterial: eine 1 cm hohe Schicht ersetzt eine 5 cm hohe Schicht Glasperlen.

Einschmelzen von Warzen aus gutleitendem Einschmelzglas, oder eines dicken Platinstiftes in den Boden des Siedegefässes (Beckmann) oder durch einen elektrisch geheizten etwa 3 mm langen, 0.04 mm dicken Platindraht (v. Zawidsky) erreicht wird. Die Art der Isolierung der beiden Platin-Zuführungsdrähte durch Glas ist aus Fig. 123 ersichtlich. Bei gutleitenden wässrigen Lösungen können ausgezogene mit Quecksilber gefüllte Kapillarröhrchen als elektrische Siederleichterer dienen.

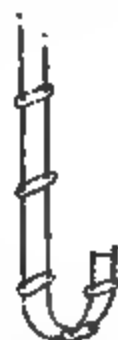


Fig. 123.

Druckmessung. Soll der Siedepunkt bei einem anderen Druck, als dem der Atmosphäre bestimmt werden, so muss der gasdicht abgeschlossene Apparat mit einer Pumpe und einem Manometer verbunden werden.

Am geeignetsten ist hierfür das Vakuummanometer (Fig. 72). Für sehr kleine Drucke resp. Druckdifferenzen verwendet man Öl als Indikatorflüssigkeit oder macht nach Seite 115 das Manometer durch Neigen empfindlicher. Um kleine Druckschwankungen auszugleichen, schaltet man zwischen Siedegefäss und Manometer einen Windkessel von 3—10 Liter Inhalt ein. Da im ganzen Apparat kein merkliches Druckgefälle vorhanden ist¹⁾, so ist es einerlei, an welchem Punkt der Druck gemessen wird.

Die gasdichte Verbindung der einzelnen Teile des zusammengesetzten Apparates ist häufig nicht ganz leicht zu erreichen. Soweit zugänglich, wird der Apparat aus einem Stück hergestellt, resp. die einzelnen Teile miteinander verblasen. Gummistopfen, besonders wenn sie mit einem Gummisaughütchen versehen werden (Fig. 124) schliessen gut, werden jedoch von vielen Dämpfen angegriffen. Um den Angriff zu verlangsamen, bedeckt man das dem Dampfe zugekehrte Ende des Stopfens mit Platin- oder Goldfolie, mit einem Glimmerblättchen oder mit einer Asbestschicht. Ebenso wie die Asbestschicht wirkt der in Fig. 125 abgebildete Verschluss durch Behinderung der Konvektion schützend. Auch dadurch, dass man die Kondensationsgrenze der Dämpfe bis 2 cm unterhalb des

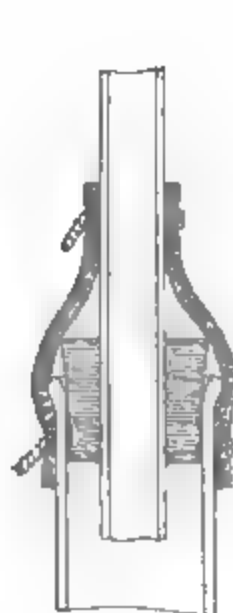


Fig. 124.



Fig. 125.

¹⁾ Kahlbaum, Zeitschr. physik. Chem. 26, 577 (1898).

Suspensa legt. im Notfall durch eine sehr lange und enge Kapillare einen langsamen Luftstrom unter den Stopfen einleitet, kann man die Korrosion hintanhalten.

Den besten Verschluss gewähren in derartigen Fällen die allerdings ziemlich subtilen Glasschliffe eventuell mit Quecksilberdichtung. Korkstopfen schliessen nur dann gasdicht, wenn sie mit geschmolzenem Harzkitt übergossen werden.

Die Genauigkeit einer Siedepunktsbestimmung ist im allgemeinen durch die Fehler einer Temperaturbestimmung (in erster Linie herausragender Faden) begrenzt und kann bei einheitlichen Flüssigkeiten im günstigsten Fall auf etwa 0.01° geschätzt werden, unabhängig davon, ob die Thermometerkugel sich im Dampf oder in der siedenden Flüssigkeit befindet. Bei Lösungen und Gemengen ist der Fehler (wegen der Fraktionierung) um so grösser, je geringer der Anteil der leichter flüchtigen Komponente ist und je verschiedener die Siedepunkte der Bestandteile sind. Siedepunktveränderungen können häufig erheblich genauer bestimmt werden.

Zur Bestimmung des Teildruckes der Bestandteile eines Gemenges muss ausser dem Totaldampfdruck auch die molekulare Zusammensetzung des Dampfes bekannt sein. Vergl. das Kapitel über Löslichkeit.

Schmelzpunkt und Gefrierpunkt¹⁾. Bei Stoffen, deren Schmelze dieselbe Zusammensetzung hat, wie die feste Phase — z. B. bei allen einheitlichen Stoffen — fallen Schmelzpunkt und Gefrierpunkt zusammen; die Temperatur des freiwilligen Erstarrens ist nicht genau definiert, liegt aber manchmal beträchtlich unterhalb des Gefrierpunktes. Die folgenden Bemerkungen beziehen sich zunächst nur auf einheitliche Stoffe.

Das bekannte, für kleine Substanzmengen in der organischen Praxis übliche Verfahren zur Bestimmung der Schmelzpunkte giebt nur bei genügenden Vorsichtsmassregeln und bei mehrfacher Wiederholung einigermaßen richtige Werte (etwa $\pm 0.2^{\circ}$ — 0.5°). Luftbäder sind zu vermeiden. Als Badflüssigkeiten können Wasser, Paraffinöl, Paraffin und ein Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat dienen (Vgl. Seite 97). Die Badflüssigkeit muss in der Nähe des provisorisch bestimmten Schmelzpunktes unter ständigem Rühren langsam erwärmt werden. Die Röhrchen müssen aus möglichst dünnem Glase sein und etwa 1—2 mm inneren Durchmesser haben. Man

¹⁾ Vergl. u. a. Landolt, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 357 (1890).

wende wenig Substanz an, am besten nur soviel, dass einige Körnchen an der inneren Wand des Röhrchens haften.

Eine weit grössere Genauigkeit, die bei höheren Temperaturen nur durch die Thermometerfehler begrenzt wird, gestattet ein anderes Verfahren, bei welchem die Thermometerkugel in die zum Teil erstarrte Schmelze taucht. Die Substanz (von ca. 10 g aufwärts) wird in ein Probierröhrchen gebracht, in dessen Stopfen das Thermometer und der Rührer angebracht sind. Zunächst bestimmt man den Schmelzpunkt angenähert, indem man die Substanz durch Erhitzen nicht vollständig schmilzt, dann das Probierröhr in einen Luftmantel oder in ein Dewarsches Gefäss bringt und unter Rühren die Temperatur abliest. Der Schmelzpunkt ergibt sich dann häufig bereits mit einer hinreichenden Genauigkeit. Bei der eigentlichen Schmelzpunktsbestimmung verfährt man ebenso, nur taucht man das mit Luftmantel versehene Gefäss in ein Bad, dessen Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes liegt (bei Stoffen, die über Zimmertemperatur schmelzen, soll das Bad eine höhere Temperatur als die schmelzende Substanz haben und umgekehrt). Man kann auch den Stoff zunächst vollständig schmelzen, darauf das Probierröhr in den Luftmantel bringen und hier die Temperatur auf $\frac{1}{2}$ bis 2° unter den angenäherten Schmelzpunkt sinken lassen; hierauf wirft man etwas feste Substanz in die Schmelze, wodurch die Überkaltung aufgehoben wird, bringt das Gefriergefäss samt Luftmantel in das Bad und liest unter ständigem Rühren die Temperatur ab. Bei sehr langsam erstarrenden Stoffen, ferner bei sehr genauen Bestimmungen muss der Einfluss des Rührens und der Badtemperatur berücksichtigt werden. Näheres ist im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen gesagt.

Umwandlungstemperatur. Eine sehr vollständige Zusammenstellung der verschiedenen Methoden zur Bestimmung der Umwandlungstemperatur findet sich in Van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik. (Leipzig 1896) Seite 184.

Kritische Grössen. Von den drei kritischen Grössen lässt sich die kritische Temperatur vermöge der charakteristischen Erscheinungen leicht beobachten. Der genauen Messung steht die Schwierigkeit entgegen, die fragliche, meist ziemlich hoch belegene Temperatur hinreichend gleichförmig und dauernd herzustellen, damit man sicher sein kann, dass das Thermometer und die Flüssigkeit die gleiche Temperatur besitzen.

Die Flüssigkeit wird in ein 2 bis 3 mm weites, 3 bis 4 cm langes Röhrchen eingeschlossen, das man zuerst in der Gestalt

Fig. 126 auszieht, durch abwechselndes Erwärmen und Abkühlen luftfrei zu $\frac{2}{3}$ mit der Flüssigkeit füllt und dann bei *a* abschmilzt. Zu diesem Zweck füllt man zunächst das Röhrchen fast vollständig

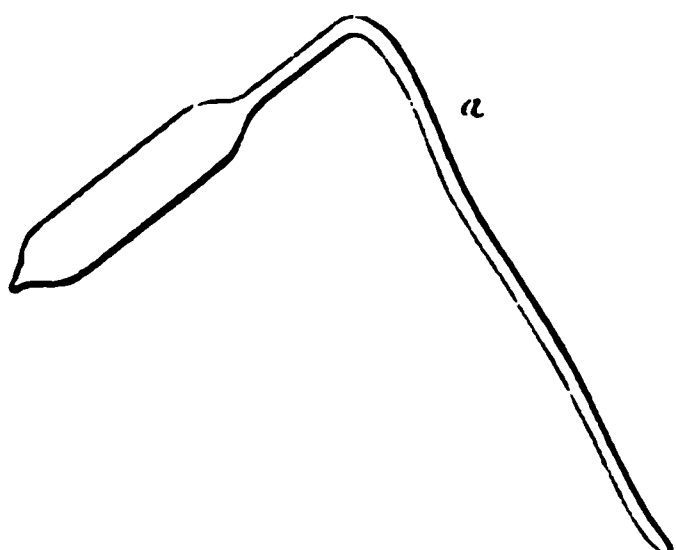


Fig. 126.

Kapillare bemerkbar macht. In diesem Moment schmilzt man die Kapillare etwa bei *a*, oder noch näher am Röhrchen mit Hilfe einer kleinen Flamme ab.

Hat man die Kapillare etwas dickwandig ausgezogen, so hält sie sehr hohe Drucke aus; auch die Röhre selbst braucht nicht sehr dickwandig zu sein, 0,7 mm sind völlig genügend. Man füllt mehrere Röhrchen, in denen man den von der Flüssigkeit erfüllten Bruchteil etwas verschieden, von $\frac{1}{3}$ bis $\frac{3}{4}$, nimmt.

Die Erwärmung der Röhrchen erfolgt in einem Luftbade, Fig. 127, welches aus drei in einander gesetzten Kästen aus Eisen- oder Kupferblech besteht, die mit Fenstern aus Glimmer an gegenüberliegenden Seiten versehen sind, um die Beobachtung im Inneren zu gestatten. Der mittlere Kasten ist länger als der innere, und trägt unten einige Drahtnetze, welche eine bessere Verteilung der Heizgase und damit eine gleichförmigere Temperatur bedingen.

Diese Beiden sind von einem dritten

Kasten umgeben, der aussen mit Asbestpappe bekleidet ist. Für den Luftwechsel sind auf dem oberen Boden einige mit Schiebern

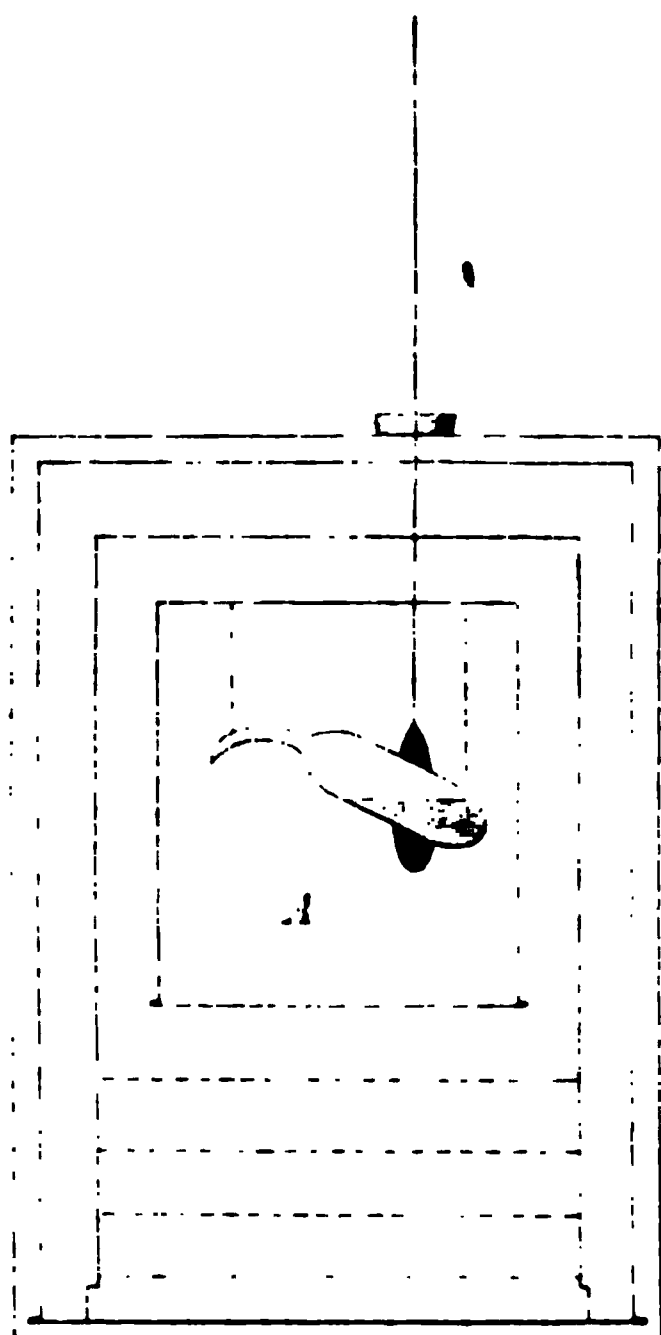


Fig. 127.

verschliessbare Öffnungen vorgesehen, ausserdem sind übereinander liegende Dillen in den Kästen vorhanden, durch welche das Thermometer geht. Das Substanzröhrchen ist an zwei Drahtaken im innersten Kasten befestigt. Geeignete Stopfen, die den höchsten Temperaturen widerstehen, lassen sich aus zusammengepresstem Asbest, den man vorher recht vollkommen mit Wasser oder Wasserglaslösung durchgeknetet hatte, herstellen.

Es ist wahrscheinlich, dass sich für den gleichen Zweck das von Loth. Meyer¹⁾ angegebene Luftbad gut wird anwenden lassen. Dieses besteht aus drei ineinander gesetzten Cylindern, welche durch einen ringförmigen Brenner geheizt werden, dessen Verbrennungsgase einen mehrfach auf- und absteigenden Weg gehen und den Raum gleichförmig umhüllen. Zur Beobachtung sind gleichfalls seitliche Glimmerfester anzubringen. Auch könnte der Boden aus einer doppelten Glimmerplatte gemacht werden, durch welche mittelst geneigten Spiegels sowohl die Beleuchtung wie die Beobachtung erfolgt.

Sehr bequem wegen der leichten Regulierbarkeit und des geringen Raumbedarfs ist die Heizung durch einen stromdurchflossenen Draht. Auch die Temperaturmessung erfolgt sehr zweckmässig durch ein Thermoelement, dessen eine Lötstelle man direkt auf das Röhrchen wickelt.

Bei sehr genauen Messungen muss das Luftbad durch ein Flüssigkeitsbad ersetzt werden; das Röhrchen wird dann an einer horizontalen Achse befestigt und in langsame Rotation versetzt. Durch vorheriges Erhitzen des Röhrchens in einem Reagenzglas bis über die kritische Temperatur überzeugt man sich, ob es den erforderlichen Druck aushält. Wegen der unangenehmen Folgen einer Explosion im Flüssigkeitsbade schützt man sich beim Versuch durch vorgestellte dicke Glasplatten.

Man wiederholt die Beobachtung in dem gleichen Röhrchen einigemal bei aufsteigender und absteigender Temperatur, wobei man das Verschwinden des Meniskus, resp. das plötzliche Auftreten von Nebeln als Zeichen benutzt, und nimmt aus den Beobachtungen das Mittel; ebenso beobachtet man einige Röhrchen mit verschieden grosser Füllung.

Theoretisch gesprochen, sind diese Temperaturen nicht genau die kritische Temperatur, da die Flüssigkeit nur zufällig und ausnahmsweise in solcher Menge im Röhrchen vorhanden sein wird,

¹⁾ Ber. 16, 1087 (1883).

dass der Inhalt dem kritischen Volum entspricht; meist wird das Volum etwas grösser sein. Da aber bei der kritischen Temperatur die Isotherme in den Koordinaten von Druck p und Volum v die beistehende Gestalt Fig. 128 hat, wo die Tangente im kritischen Punkt

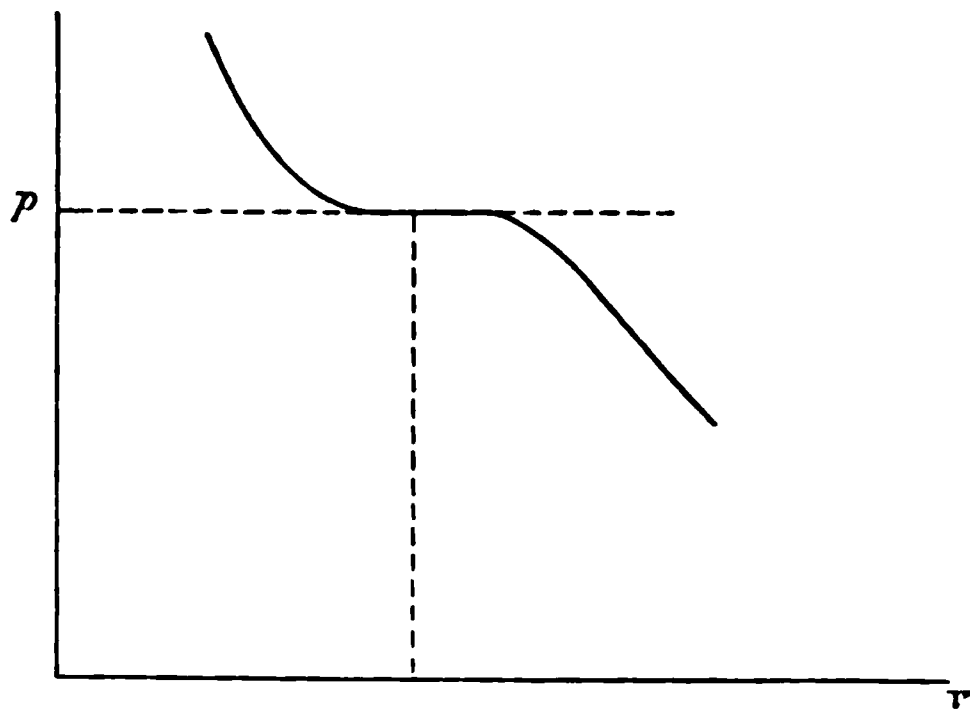


Fig. 128.

horizontal, d. h. parallel der Volumachse liegt, so sieht man, dass eine relativ bedeutende Änderung des Volums nur eine sehr geringe Änderung des Druckes bedingt, denn beim kritischen Punkt selbst ist $\frac{dp}{dv} = 0$, d. h.

die Änderung des Volums hat dort keinen Einfluss auf den Druck. Es genügt also eine annähernde Herstellung

des kritischen Volums, um den Fehler in der kritischen Temperatur auf einen sehr kleinen Betrag zu reduzieren. (Der Leser zeichne sich auf Grund der vorhandenen Angaben die kritische Isotherme, z. B. der Kohlensäure, und bestimme den Betrag des Fehlers).

Bei der Ablesung des Thermometers sind die S. 62 bis 67 gemachten Bemerkungen zu berücksichtigen. Am besten dienen abgekürzte Thermometer von je 50° Umfang, die zum grössten Teil in dem Bade untergebracht sind.

Kritischer Druck. Die Bestimmung dieser Grösse ist bisher als sehr schwierig angesehen worden; das nachstehende Verfahren, welches von Altschul im hiesigen Laboratorium ausgearbeitet worden ist¹⁾, macht die Messung bequemer, als die der kritischen Temperatur.

Von der mit Paraffinöl vollständig gefüllten kleinen Schraubenpumpe P , die aus einem eisernen Hohlkörper und einer durch eine Stopfbüchse gedichteten Schraube von gleichem Metall besteht, gehen zwei kupferne Kapillaren²⁾ aus, von denen eine zu dem mit Öl gefüllten Federmanometer M geht, die andere mit einer etwa 30 cm langen, etwa 1 mm weiten starkwandigen Glasröhre verbunden ist. Die Glasröhre ist zur Hälfte luftfrei mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt; darauf kommt ein 10 cm langer

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. II, 577 (1893).

²⁾ Metallkapillaren liefern Golaz, Paris, rue St. Jacques 282 und Berliner Werkzeugmaschinenfabrik vorm. L. Sentker, Müllerstr. 35.

Quecksilberfaden. Sie wird in ein mit der Kupferkapillare verlötetes Mundstück eingekittet, mit einer dünnwandigen Röhre von 1.5 bis 2 cm Weite umgeben, und in schräger Stellung befestigt.

Nun giebt man durch Zuschrauben der Pumpe einen Druck, welcher etwas unter dem mutmasslichen kritischen Werte liegt, und erhitzt die oberen 5 bis 7 cm der Röhre durch einen untergestellten Brenner. Nach einiger Zeit tritt Dampf auf. Man erhitzt noch etwas weiter, und erhöht langsam den Druck, indem man den Meniskus beobachtet. In dem Augenblicke, wo der kritische Druck erreicht ist, verschwindet der Meniskus, und vermindert man den Druck, so erscheint er beim kritischen Wert von neuem. Man kann den Versuch in kürzester Zeit viele Male wiederholen, und aus den Ab-

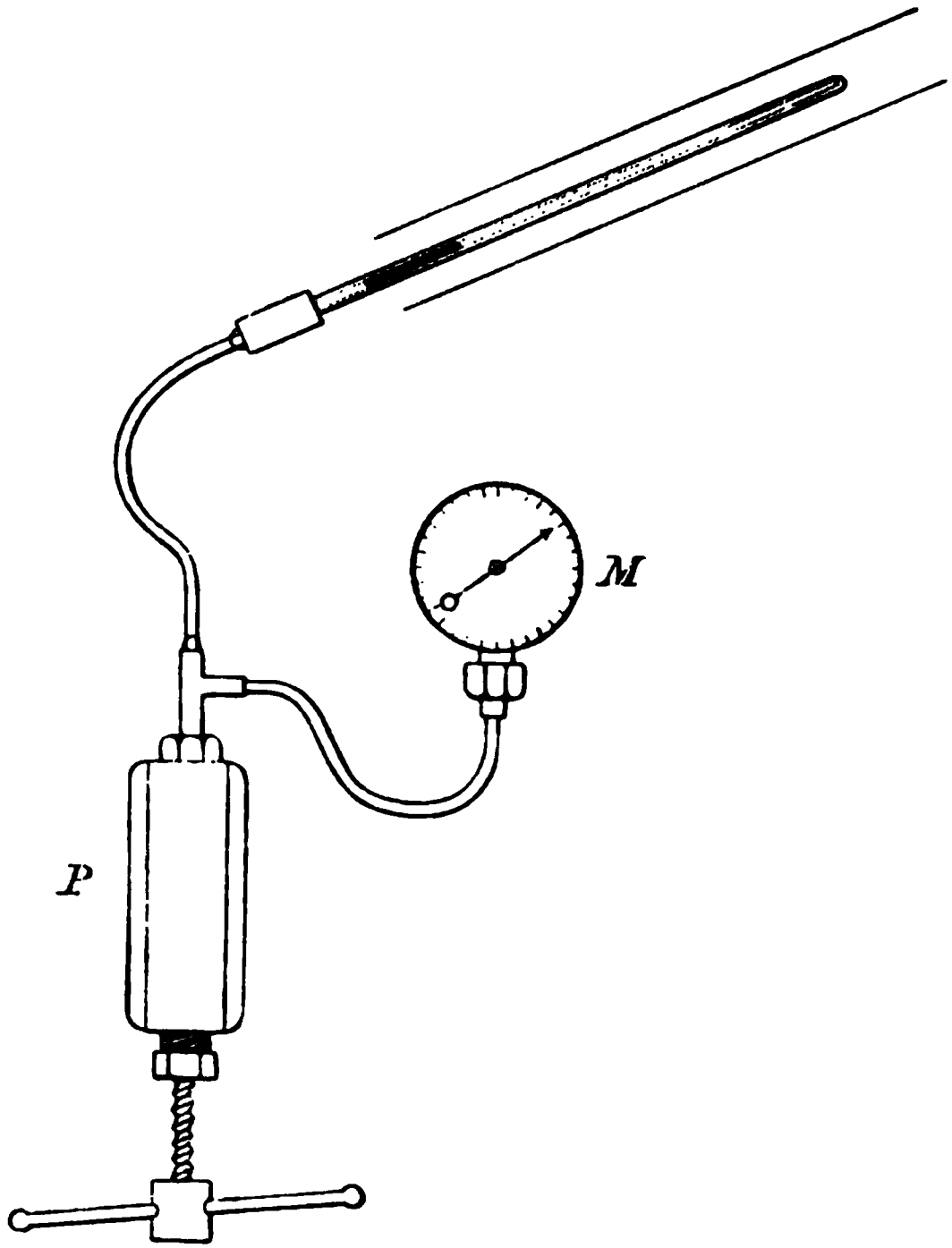


Fig. 129.

lesungen das Mittel nehmen. Auf die Regelung der Temperatur braucht man keine Sorgfalt zu verwenden; ist die Spitze der Röhre nur oberhalb der kritischen Temperatur, so giebt es, da der untere Teil der Röhre kalt ist, notwendig an irgend einer Stelle genau die kritische Temperatur, und an dieser Stelle treten die fraglichen Erscheinungen auf. Ändert sich die Temperatur, so wandert diese Stelle in der Röhre an einen anderen Punkt, im übrigen bleiben alle Erscheinungen ungeändert.

Das Füllen und Einkitten der Röhre geschieht am bequemsten auf folgende Weise¹⁾. Die Röhre wird an dem einen Ende zu einer etwa 10 cm langen dünnen Kapillare ausgezogen, die über einer kleinen Flamme umgebogen wird; der Schnitttrand

¹⁾ Vergl. auch Hulett, Zeitschr. physik. Chem. 28, 629 (1899).

des anderen Endes wird rund geschmolzen. Hierauf versieht man dieses Ende mit einem Mantel von Kitt (Siegelack, Compoundmasse, Schellack-Kassiaöl), so dass das Rohr noch eben in das

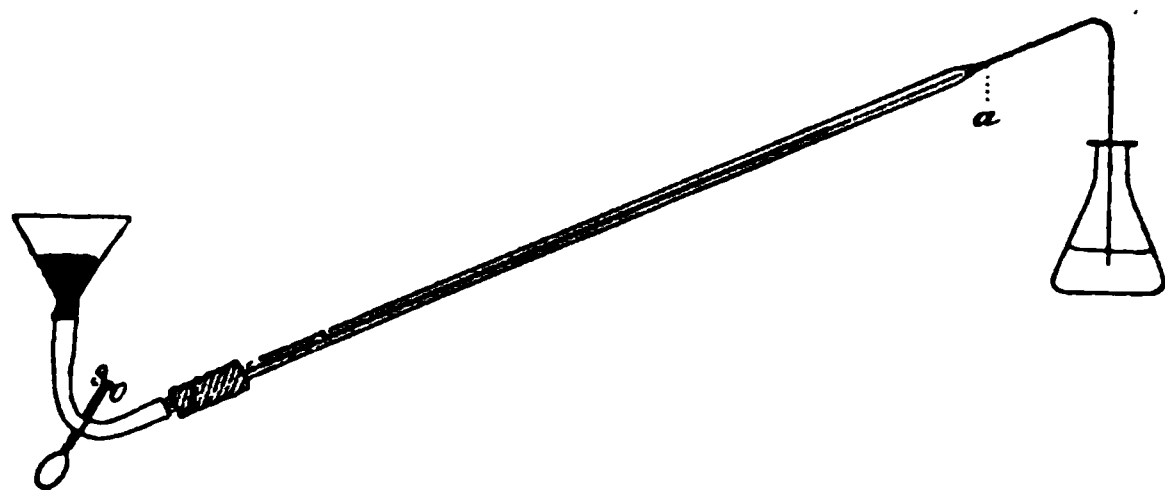


Fig. 130.

Mundstück passt. An der Mündung des Rohres bleibt hierbei ein etwa $\frac{1}{2}$ cm breiter Ring frei von Kitt. Hierauf füllt man das Rohr in der Fig. 130 angedeuteten Vorrichtung

zunächst vollständig mit Quecksilber und saugt dann durch Senken des Quecksilbertrichters die zu untersuchende (frisch destillierte) Flüssigkeit langsam ins Rohr. Sobald die gewünschte

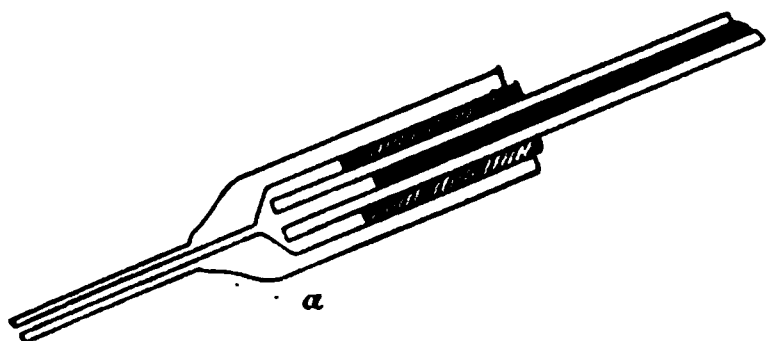


Fig. 131.

Menge aufgesaugt ist, schmilzt man die Röhre bei *a* ab, was leicht gelingt, da im Rohr Unterdruck herrscht. Wenn der Dampf sich vollständig kondensiert hat, löst man die Verbindung mit dem Gummischlauch und entfernt mittelst eines Platindrahtes oder eines Glasfadens etwa 1 cm der Queck-

silbersäule. (Durch diese Luftsäule wird die Zerstörung des Lots zwischen Kupferkapillare und Mundstück durch austretendes Quecksilber vermieden). Man schiebt das so vorbereitete Rohr in das

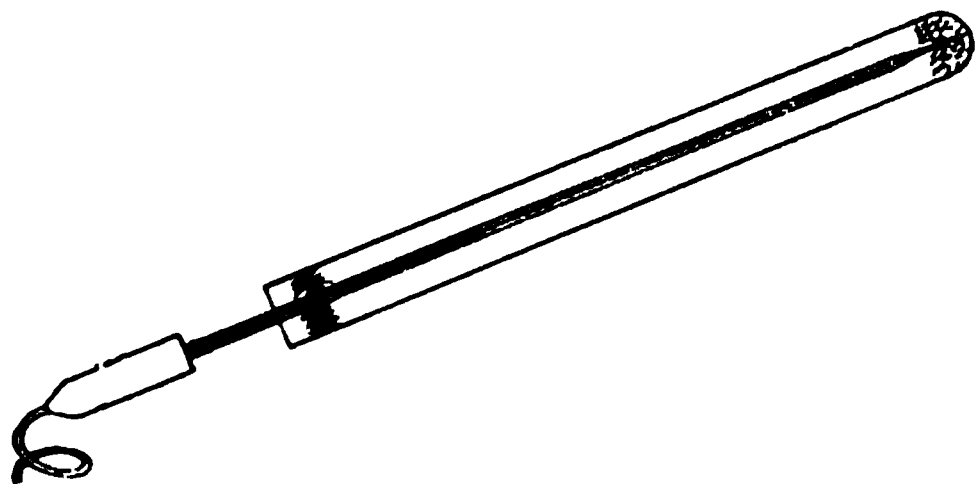


Fig. 132.

Mundstück und bringt den Kitt durch vorsichtiges Erhitzen des Mundstücks (von *a* anfangend Fig. 131) zum Schmelzen. Das Innere des Mundstücks muss vorher durch Auswischen mit Fliesspapier vollständig von Paraffinöl befreit werden. Das Heizrohr (Fig. 132)

ist oben geschlossen; das Kapillarrohr wird oben und unten durch Asbest vor direkter Berührung mit dem Heizrohr geschützt.

Zur Bestimmung des kritischen Volums giebt es zur Zeit

kein einfaches Verfahren. Das sicherste ist, für eine Anzahl von Temperaturen in der Nähe der kritischen die zusammengehörigen Werte für die Dichte im flüssigen und im Dampfzustande zu bestimmen¹⁾. Trägt man diese Werte gegen die Temperatur in ein Koordinatensystem, so erhält man eine parabelähnliche Kurve, Fig. 133. Die Mittelwerte $m_1, m_2 \dots$ der zu jeder Temperatur gehörigen Dichten liegen erfahrungsmässig²⁾ sehr genau in einer geraden Linie, deren Durchschnitt k mit der Ordinate der kritischen Temperatur die kritische Dichte, den reziproken Wert des kritischen Volums ergibt.

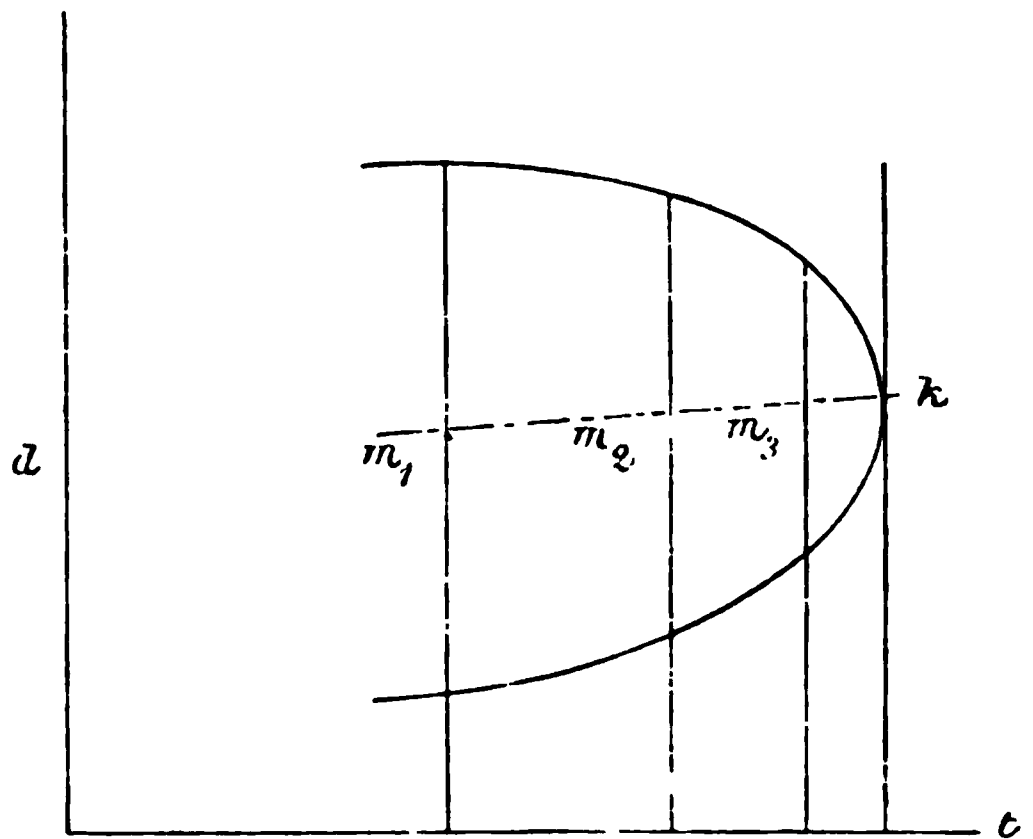


Fig. 133.

Zehntes Kapitel.

Kalorimetrische Arbeiten.

Allgemeines. Die bei chemischen oder physikalischen Vorgängen auftretenden oder verschwindenden Wärmemengen ergeben sich meist als Produkt der Temperaturänderung, welche der messende Apparat, das Kalorimeter, erfährt, und der Wärmekapazität desselben, und die Genauigkeit des Ergebnisses ist von der Genauigkeit jeder dieser beiden Grössen in gleicher Weise abhängig. Es nützt daher nichts, die Temperaturänderung mit grosser Genauigkeit zu messen, wenn die Wärmekapazität schlecht bekannt ist, und umgekehrt.

Über die Messung der Temperatur ist das vierte Kapitel nachzusehen. Für kalorimetrische Zwecke erweisen sich als am besten

¹⁾ Vergl. Young, Zeitschr. physik. Chem. 32, 181 (1900).

²⁾ E. Mathias, C. R. 115, 35 (1892).

geeignet Thermometer, bei welchen ein Grad in 100 Teile geteilt ist, doch kann man unter Umständen bis 1000 Teile gehen.

Sehr bequem für kalorimetrische Zwecke sind die Beckmannschen Thermometer (mit variabler Quecksilberfüllung), über deren Behandlung im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen näheres mitgeteilt wird.

Die Untersuchung kalorimetrischer Thermometer hat bezüglich des Kalibers (S. 72) und des Gradwertes zu erfolgen. Letzterer wird am besten durch Vergleich mit einem geprüften Normalthermometer ausgeführt, wobei man darauf achtet, dass ein möglichst grosser Temperaturunterschied zur Geltung gelangt.

Da die vorbeschriebenen Thermometer nur für die Messung von Temperaturänderungen, nicht für die Bestimmung absoluter Temperaturhöhen dienen, so ist die Anbringung eines Eispunktes (mit Hilfe einer kleinen Erweiterung der Kapillare), der sich vielfach auf kalorimetrischen Thermometern vorfindet, überflüssig, und kann, da sie die Herstellung erschwert und daher den Preis erhöht, fortbleiben.

Anklopfen vor der Ablesung, um kapillare Widerstände zu überwinden, und womöglich Ablesen bei ansteigender Temperatur sind auch hier wichtige Bedingungen zur Erlangung genauer Ergebnisse. Bei Thermometern mit sehr enger Kapillare wird am besten das Thermometer während des ganzen Versuches dauernd erschüttert, wozu man sich u. a. eines elektromagnetisch betriebenen Hammers bedienen kann.

Am geeignetsten für kalorimetrische Zwecke sind wahrscheinlich Widerstandsthermometer und thermoelektrische Elemente, die indes für diesen Zweck bisher nur selten verwendet worden sind. Über ihre Behandlung siehe das Kapitel über elektrische Messungen.

Genauigkeit kalorimetrischer Messungen. Wegen der Schwierigkeit, den Wärmeaustausch des Kalorimeters mit der Umgebung in Rechnung zu bringen, ferner wegen der Unsicherheit in der Kenntnis der Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Inhalt, endlich wegen der den Quecksilberthermometern anhaftenden Fehlerquellen, ist der Fehler einer kalorimetrischen Bestimmung nur schwer kleiner als 1⁰/100 zu machen und kann häufig 1⁰/10 und mehr betragen.

Kalorimeter. Die Schwierigkeit der Beschaffung grösserer Mengen der zu kalorimetrischen Versuchen erforderlichen reinen Stoffe legt die Benutzung kleiner Mengen und dementsprechend kleiner Kalorimeter nahe, doch muss betont werden, dass in der

Anwendung zu kleiner Kalorimeter eine der wesentlichsten Fehlerquellen älterer Arbeiten liegt. Nach den speziell dahin gerichteten Untersuchungen Berthelots ist es nicht praktisch, unter $\frac{1}{3}$ Liter Inhalt des Kalorimeters herunterzugehen; bei kleineren ist die Abhängigkeit ihres Wärmezustandes von der Umgebung so gross, dass eine sichere Berechnung der Korrektur für die Strahlung nicht mehr gut möglich ist.

Je nach ihrer Anwendung ist das Material der Kalorimeter sehr verschieden. Das beste von allen ist Platin wegen seiner Unveränderlichkeit und geringen Wärmekapazität. Für sehr viele Zwecke reicht man wohlfeiler mit Nickel aus, welches ohne weiteres sich anwenden lässt, wenn es mit Wasser, neutralen oder alkalischen Lösungen in Berührung kommt. Ziemlich weit gelangt man mit Kalorimetern aus Silber, welches man an den Stellen, welche mit Flüssigkeit in Berührung kommen, vergolden kann. Die im übrigen recht brauchbaren Glaskalorimeter (Bechergläser) sind — bei der erwünschten geringen Wandstärke — für viele Zwecke zu zerbrechlich und leiden ferner an dem Übelstand, dass wegen der schlechten Wärmeleitung des Glases die Temperatur des von Flüssigkeit nicht benetzten Randes besonders unsicher bekannt ist. Durch Abschneiden des umgebogenen Randes kann diese Fehlerquelle verringert werden.

Die Form der Kalorimeter ist ziemlich ausnahmslos eine cylindrische von kreisförmigem, gelegentlich elliptischem Querschnitt. Es ist unter allen Umständen ratsam, das Kalorimeter mit einem Deckel aus passendem Material zu versehen, um die Verdampfung des wässerigen Inhaltes, welche eine bedeutende Ursache für Temperaturänderungen ist, nach Möglichkeit einzuschränken; aus demselben Grunde empfiehlt es sich, die Cylinder mehr hoch als breit zu machen.

Ein sehr wichtiger Bestandteil jedes Kalorimeters ist der Rührer, welcher die Aufgabe hat, eine beständige Vermischung des Inhaltes und dadurch eine möglichst vollkommene Ausgleichung der Temperatur in jedem Augenblicke zu bewerkstelligen. Je nach dem allgemeinen Aufbau hat der Rührer verschiedene Formen.

Bei kurz dauernden Versuchen und Messungen von mittlerer Genauigkeit genügt es meist, den Kalorimeterinhalt mit dem Thermometer vor jeder Ablesung durchzurühren; das Thermometer wird freibeweglich so aufgehängt, dass die Kugel um ein geringes über dem Boden des Gefässes schwebt. Bei genauen Versuchen muss man sich eines besonderen Rührers bedienen; im allgemeinen

wird durch einen auf- und abgehenden Rührer eine vollkommener Durchmischung erzielt, als durch einen rotierenden. Von letzteren scheint der Fig. 53 abgebildete recht bequem und brauchbar zu sein, besonders wenn die Rotationsachse einen Winkel mit der Vertikalen bildet, da dann das Entstehen von regelmässigen Strömungen vermieden wird. (Vergl. auch Raoult, Zeitschr. physik. Chem. **27**, 627 (1898).

Von den verschiedenen Formen der auf- und abgehenden Rührer ist die einfachste die einer Platte, welche den Querschnitt des Kalorimeters nahezu ausfüllt und mit den erforderlichen Öffnungen zum Durchlassen des Thermometergefässes und etwaiger anderer, in das Innere reichender Apparate versehen ist. Bedeutend vollkommener wird die Rührwirkung, wenn man in der Platte *H*-förmige Einschnitte anbringt, und die beiden dadurch entstehenden Lappen in entgegengesetzter Richtung aus der Ebene der Platte herausbiegt. Hierdurch entstehen bei der Bewegung des Rührers schräg verlaufende Strömungen, durch welche eine ausgiebige Vermischung erreicht wird, insbesondere, wenn die nebeneinander angebrachten *H*-Öffnungen so geformt werden, dass die verursachten Ströme sich kreuzen. Die Rührwirkung wird ebenfalls verstärkt, wenn man statt einer Platte mehrere parallele anwendet.

Von Berthelot ist ein schraubenförmiger Rührer angegeben worden, welcher sehr gelobt wird; er ist allerdings in der Herstellung schwieriger und daher teurer¹⁾.

Der Betrieb des Rührwerkes geschieht nur bei einzelnen Versuchen mit der Hand; bei einigermaßen fortgesetzter Arbeit ist ein mechanischer Antrieb durchaus wünschenswert. Für diesen Zweck können starke Uhrwerke, kleine elektromagnetische Motoren, Turbinen und dergl. dienen (vgl. S. 100), von denen man durch eine Schnur ohne Ende die Drehung auf eine Stufenscheibe überträgt; durch entsprechende Wahl der Scheibendurchmesser kann man bei gegebener Geschwindigkeit des Motors leicht das erforderliche Tempo hervorbringen. Um die Hubhöhe zu regeln, dient eine verstellbare Kurbel, die sich auf sehr verschiedene Weise herstellen lässt. Einfach und bequem ist es, an der Schnurscheibe eine Schiene anzubringen (Fig. 134), welche um α drehbar und mittels einer Schraubenmutter festklemmbar ist, während bei b der Stift der

1) Über dessen Behandlung, sowie über mancherlei praktische Winke bei kalorimetrischen Messungen siehe das (bis auf den theoretischen Teil) sehr empfehlenswerte Büchlein von Berthelot: Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen, deutsch von Siebert. Leipzig. A. Barth. 1893.

Kurbel sich befindet. Je nach der Lage, welche man der Schiene erteilt, kann man ihre Hubhöhe von Null bis zu ihrer doppelten Länge verändern.

Die Übertragung der Kurbelbewegung auf den Rührer erfolgt mittelst Schnur und Rollen, wobei man durch ein Gegengewicht das Gewicht des Rührers so weit fortnimmt, als mit der erforderlichen Geschwindigkeit des Sinkens des Rührers vereinbar ist.

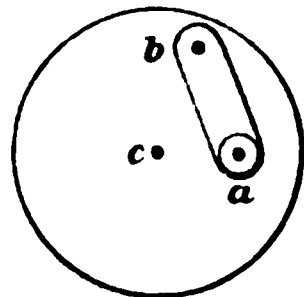


Fig. 134.

Bei sehr genauen Messungen muss die Rührgeschwindigkeit konstant sein (wegen der durch Reibung entwickelten Wärme). Es ist dann zweckmässig, am Motor einen Centrifugalregulator anzubringen, der beim Überschreiten einer gewissen Geschwindigkeit den Strom bei Elektromotoren, oder die Gaszufuhr bei Heissluftmotoren u. s. w. unterbricht¹⁾.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters. Der zweite Faktor, dessen Kenntnis zur Berechnung eines kalorimetrischen Ergebnisses notwendig ist, die Wärmekapazität des Kalorimeters²⁾, setzt sich aus der Wärmekapazität des Apparates und seines Inhaltes zusammen. Hier handelt es sich zunächst um den ersteren Wert.

Ist c die spezifische Wärme des Materials, aus welchem das Kalorimeter nebst Rührer besteht, und g das Gewicht der an der Temperaturänderung beteiligten Stücke, so beträgt die Wärmekapazität des Kalorimeters cg , welche Grösse als Konstante der Wärmekapazität des Inhaltes hinzuzufügen ist. In den meisten Fällen bestehen einzelne Teile des Kalorimeters aus verschiedenem Material, so dass eine Summe von Gliedern $c_1g_1 + c_2g_2 + c_3g_3 + \dots$ an Stelle des einfachen Produktes zu berechnen ist. Von den in Betracht kommenden spezifischen Wärmen seien folgende angeführt:

Platin	0.0320
Quecksilber	0.0332
Silber	0.055
Kupfer, Messing	0.091
Neusilber, Manganin, Konstantan	0.096
Gewöhnliches Glas	0.19
Thermometerglas (16''' , 59''' und verre dur)	0.200

¹⁾ Vergl. Smale, Wied. Ann. 57, 219 (1896). Elektromotoren mit Centrifugalregulierung werden u. a. von Alfred Schoeller, Frankfurt a. M., geliefert.

²⁾ Unter Wärmekapazität wird hier wie weiterhin das Produkt aus der spezifischen Wärme und dem Gewicht des Materials verstanden, resp. bei einem zusammengesetzten System die Summe aller derartigen Produkte.

Die Zahlen gelten für 18° ; bei 100° ist die spezifische Wärme des Nickels um 9%, die der übrigen Metalle um 3—4% grösser.

Am meisten Schwierigkeit macht es, die Wärmekapazität des Thermometers zu ermitteln, da man das Glas- und Quecksilbergewicht nicht einzeln ermitteln kann. Hier hilft der günstige Umstand, dass auf gleiche Volume berechnet, die Wärmekapazität von Glas und Quecksilber praktisch gleich, nämlich rund 0.47 pro ccm ist. Man braucht daher nur das Volum der Thermometerkugel zu bestimmen, um durch Multiplikation mit 0.47 den gesuchten Wert zu erhalten. Die Ausführung dieser Messung gestaltet sich am einfachsten derart, dass man auf der Centigrammwage ein Becherglas mit Wasser tariert, das Thermometer mittelst eines Stativs bis zur Ansatzstelle des Quecksilbergeäßes einsenkt und die Gewichtszunahme bestimmt, welche das Becherglas infolge des Auftriebes erfährt. Bei den speziell für kalorimetrische Zwecke angefertigten Thermometern wird übrigens meistens vom Fabrikanten das Gewicht des Glases und des Quecksilbers angegeben. Man kann die Wärmekapazität des Thermometers endlich auch dadurch ermitteln, dass man dasselbe auf eine bekannte höhere Temperatur bringt und die Wärmemenge bestimmt, welche es einer gegebenen Wassermenge mitteilt.

• Eine gewisse Unsicherheit ergibt sich bei allen diesen Bestimmungen daraus, dass nicht sämtliche Teile des Kalorimeters in unmittelbarer Berührung mit dem flüssigen Inhalt stehen; insbesondere der obere Rand und der Deckel des Kalorimeters, ein Teil des Stiels, an welchem der Rührer befestigt ist, und der obere Teil des Thermometers nehmen an den Temperaturänderungen nur durch Leitung und daher mehr oder weniger unvollständig teil. Hier gilt die allgemeine Regel, die zweifelhaften Teile so klein als möglich zu machen. Im übrigen fällt der hier zu befürchtende Fehler bei Flüssigkeitsmengen von mehr als 500 g wohl kaum mehr ins Gewicht, und man kann sich ganz wohl mit Schätzungen behelfen, ohne Fehler befürchten zu müssen, die 0.001 der gesamten Wärmekapazität erreichen.

Viel grösser ist der Einfluss, welchen die Wärmekapazität des flüssigen Kalorimeterinhaltes auf das Endergebnis übt, um so mehr als die spezifische Wärme verschiedener Flüssigkeiten nur selten genau bekannt sind. Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn das Kalorimeter mit Wasser gefüllt ist. Zwar bedingt die sehr hohe Wärmekapazität des Wasser entsprechend geringere Temperaturänderungen für gleiche Wärmemengen; da aber die Herstellung

sehr empfindlicher Thermometer heute nicht mehr schwierig ist, und die zu befürchtenden Fehler viel weniger in der mangelnden Empfindlichkeit dieser, als in dem Temperatúraustausch des Kalorimeters mit seiner Umgebung zu suchen sind, so fällt dieser Umstand wenig ins Gewicht, während die leichte Herstellbarkeit reinen Wassers und die verhältnismässig genaue Kenntniss seiner spezifischen Wärme und ihrer Änderung mit der Temperatur von ausschlaggebender Wichtigkeit sind.

Von anderen Flüssigkeiten scheinen sich in erster Linie Toluol und Xylol wegen ihrer geringen spezifischen Wärme (ca. 0.4), ihres geringen Dampfdruckes und der Leichtigkeit, mit der sie in grösseren Mengen genügend rein zu erhalten sind, als kalorimetrische Flüssigkeiten zu eignen. Leider sind ihre spezifische Wärme, sowie deren Temperaturkoeffizient noch nicht mit genügender Sicherheit bekannt. Das von Griffiths vorgeschlagene, sehr sorgfältig untersuchte Anilin hat den Übelstand, dass geringe Änderungen des Wassergehaltes sehr grosse Änderungen in der spezifischen Wärme bedingen.

In vielen Fällen, insbesondere denen, wo es sich um Reaktionen zwischen verdünnten Lösungen handelt, dienen die fraglichen Lösungen selbst als kalorimetrische Flüssigkeiten, und die beobachtete Temperaturänderung muss mit ihrer spezifischen Wärme multipliziert werden. Die Thermochemiker haben nur in seltenen Fällen, nämlich wenn konzentriertere Lösungen zur Verwendung kamen, sich die Mühe der Bestimmung dieser spezifischen Wärme genommen, und sich meist mit annähernden Annahmen geholfen. Diese bestehen bei Thomsen¹⁾ darin, dass er die Wärmekapazität der Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers setzt. Man erreicht hierdurch in vielen Fällen eine ganz befriedigende Annäherung an die Wahrheit, doch können auch Fehler bis zu drei Prozent bei Lösungen auftreten, die 100 Mol Wasser auf ein Mol gelösten Stoffes enthalten, also etwa $\frac{1}{2}$ -normal sind, und zwar ebenso im positiven wie im negativen Sinne. Solche Fehler überschreiten oft weit die von der Thermometerablesung herrührenden und sollten nach Möglichkeit eingeschränkt werden. Da sie für die gleiche Reaktion im umgekehrten Verhältnis der Verdünnung stehen, so können sie durch Anwendung möglichst verdünnter Lösungen stark eingeschränkt werden, wodurch neben den theoretischen Vorteilen (vollständigere elektrolytische Dissoziation) noch praktische in der Verminderung

¹⁾ Thermochem. Unters. I, Leipzig 1885.

der erforderlichen Substanzmengen bei der Möglichkeit, grosse Flüssigkeitsmengen anwenden zu können, erreicht werden. Die Anwendung von $\frac{1}{10}$ - bis $\frac{1}{20}$ -Normallösungen unter Benutzung eines in 0.001 geteilten Thermometers ermöglicht z. B. noch die Bestimmung von Neutralisationswärmen auf 0.2 %.

Von Berthelot (l. c.) wird zur Schätzung der Wärmekapazität von Lösungen eine ähnliche Rechnungsweise angewendet, nur setzt er die Wärmekapazität seiner Lösungen gleich der eines gleichen Volums Wasser. Die Annäherung ist ungefähr die gleiche wie bei Thomsens Rechenweise¹⁾.

Die Wärmeeinheit. Die früher übliche Definition der Kalorie als der Wärmemenge, welche einem Gramm Wasser zuzuführen ist, um es von 0° bis 1° C. zu erwärmen, führt ausschliesslich ein scheinbares Dasein, und ist praktisch nie verwirklicht worden. Vielmehr dient für die Praxis meist als Kalorie die bei Zimmertemperatur (15° bis 25° C), für die Erwärmung um einen Grad erforderliche Wärmemenge.

Rationeller weil von der gewählten Temperatur und der speziellen thermometrischen Skala unabhängig ist die von Bunsen vorgeschlagene mittlere Kalorie: der hundertste Teil der Wärmemenge, welche zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0° bis 100° erforderlich ist. Über das Verhältnis der mittleren, der „theoretischen“ und praktischen Kalorien zu einander war lange nur Unsicheres bekannt. Durch eine Anzahl neuerer Arbeiten ist jetzt sowohl dieses Verhältnis, wie der Wert einer Kalorie in „absoluten“ Einheiten mit genügender Sicherheit ermittelt worden. Es hat sich ergeben, dass die praktische Kalorie zufälligerweise fast identisch mit der mittleren Kalorie ist und dass eine mittlere Kalorie gleich $4.183 (\pm 0.001) \times 10^7 \text{ Erg} = 4.183 (\pm 0.001) \text{ Joule}$ ist.

Genauere Angaben sind in der auf Seite 195 folgenden Tabelle enthalten.

Der Fehler beider Zahlenreihen (etwa 0.05 %) ist kleiner als der mittlere Fehler einer sorgfältigen kalorimetrischen Messung (etwa 0.3 %).

Die mittlere Kalorie ist für thermochemische Zwecke eine zu kleine Einheit. Die Neutralisationswärme von 1 Mol Salzsäure mit Natron beträgt beispielsweise 13740 Kalorien und ist um etwa 30 Kalorien unsicher. Es ist deshalb weit rationeller, thermochemische

¹⁾ Vergl. Thomsen, Pogg. A. 142, 337 (1871). Marignac, Lieb. Ann. Supl. 8, 335 (1871).

Zur Erwärmung von 1 g Wasser von t° bis $(t+1)^{\circ}$ der Wasserstoffskala sind erforderlich:

t	Mittlere Kalorien	Joule
0	1.0099	4.224
5	1.0059	4.208
10	1.0027	4.194
15	1.0005	4.185
20	0.9990	4.179
25	0.9980	4.175
30	0.9974	4.172
35	0.9971	4.171
40	0.9970	4.170
45	0.9971	4.171
50	0.9974	4.172
55	0.9978	4.174
60	0.9984	4.176
65	0.9990	4.179
70	0.9997	4.182
75	1.0003	4.184
80	1.0009	4.187
85	1.0016	4.190
90	1.0022	4.192
95	1.0028	4.195
100	1.0035	4.198

Daten (bezogen auf 1 Mol der betr. Stoffe) in einer 100 mal so grossen Einheit auszudrücken. Diese so definierte grosse Kalorie (meist mit K bezeichnet) ist die Energiemenge, welche zur Erwärmung von 1 g Wasser von 0° bis 100° erforderlich ist.

Will man Wärmemengen in absolutem Masse ausdrücken, so ist aus den gleichen Gründen für thermochemische Zwecke das Joule eine zu kleine Einheit. Zweckmässiger ist das Kilojoule = 1000 Joule, welches abgekürzt mit den Buchstaben kJ bezeichnet wird.

$$1 K = 0.4183 kJ; 1 kJ = 2.391 K$$

Im Sinne der allgemeinen Durchführung des absoluten Masssystems müsste die Rechnung mit Kalorien aufgegeben und durch die mit absoluten Einheiten ersetzt werden. Zur Zeit liegen nur die ersten Versuche in dieser Richtung vor¹⁾.

¹⁾ Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, und Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie.

Der Wärmeaustausch mit der Umgebung. Die wesentlichste Fehlerquelle aller kalorimetrischen Bestimmungen liegt in der Unmöglichkeit, den Wärmeverkehr zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung aufzuheben; man muss ihn daher möglichst klein machen, und bei jedem einzelnen Versuch numerisch bestimmen.

Der erste Zweck wird erreicht, indem man das Kalorimeter durch Herstellung einer möglichst gut reflektierenden Aussenseite (metallene Kalorimeter müssen bestens poliert sein), gegen Ausstrahlung möglichst schützt, sodann durch Umgebung mit gleichfalls gut reflektierenden Hüllen (für die poliertes Nickel, Aluminium, im

Notfall Weissblech geeignet ist¹⁾) die ausgestrahlte Wärme wenigstens teilweise zurücksendet, und schliesslich durch Umgebung mit einem grossen Wasserbade von konstanter Temperatur dafür sorgt, dass der noch übrig bleibende Wärmeverkehr so regelmässig wie möglich erfolgt. Dementsprechend ist der Aufbau in der Fig. 135 angedeuteten Gestalt durchzuführen.

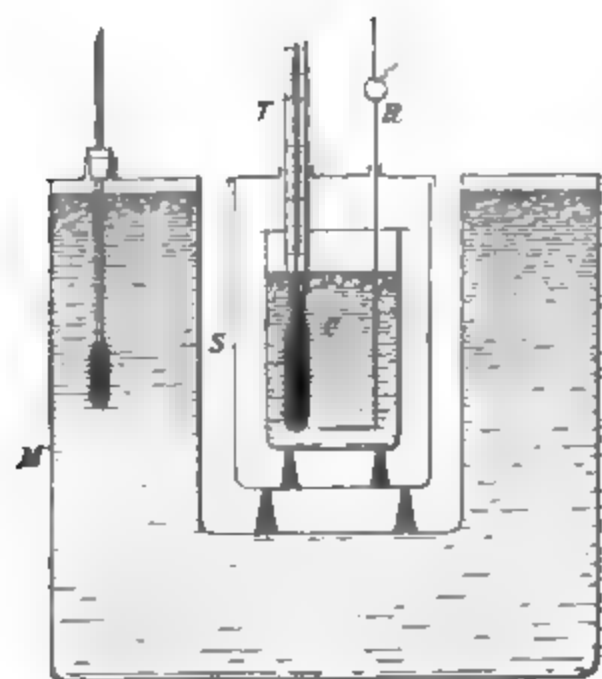


Fig. 135.

C ist das Kalorimeter, welches auf Kegeln von Holz, Kork oder ähnlichem, schlechtleitenden Material in dem Schutzcylinder S aufgestellt ist; beide sind aus blank poliertem

Metall. M ist ein aus zwei konaxialen Cylindern zusammengesetzter Wassermantel, dessen Oberflächen gleichfalls poliert sind, und zwischen dessen Wänden eine beträchtliche Wassermenge Platz hat. T ist das Thermometer und R der Rührer. Die ausserdem noch im Kalorimeter anzubringenden Vorrichtungen, welche je nach dem Zweck mannigfaltig wechseln, sind nicht gezeichnet.

Es genügt häufig das Kalorimeter in einen weiteren aussen spiegelnden Cylinder zu stellen und den Zwischenraum zwischen bei den Gefässen mit Watte oder dergl. auszufüllen. Auch die Weinhold-Dewarschen doppelwandigen Gefässe mit evakuiertem Zwischenraum, wie sie zur Aufbewahrung von flüssiger Luft verwendet werden, scheinen sich sowohl zu Kalorimetergefässen, wie zu Schutzhüllen sehr gut zu eignen.

¹⁾ Man kann auch die verschiedenen Hüllen mit Nickelfolie bekleben, die billig von der Galvanischen Metallpapierfabrik, Berlin, Gerichtweg 2, geliefert wird.

Trotz dieser Vorsichtsmassregeln ist bei jeder kalorimetrischen Messung der Wärmeaustausch mit der Umgebung zu ermitteln. Am einfachsten ist der Fall, dass die Änderung der Temperatur des Kalorimeters proportional der Zeit erfolgt. Dann regelt man den Versuch so, dass die Temperatur zu Anfang des Versuches um ebensoviel unter dem Punkte liegt, bei welchem der Wärmeaustausch mit der Umgebung Null ist, wie viel sie hernach über diesen Punkt sich erhebt. Dann ist die anzubringende Korrektur gleichfalls Null, indem sie aus zwei gleichgrossen Werthen von entgegengesetztem Zeichen besteht (Rumford).

In der Mehrzahl der Fälle trifft die Voraussetzung dieses Verfahrens nicht zu, und man muss ein umständlicheres Verfahren durchführen.

Man beginnt damit, das Thermometer des Kalorimeters in regelmässigen Intervallen, beispielsweise von 30 Sekunden, zu beobachten, und erfährt so die Temperaturänderung, welche das Kalorimeter erleidet. Dieselbe verläuft bei den geringen Änderungen, um welche es sich hier handelt, proportional der Zeit, und man kann daher, wenn in einem bestimmten Zeitpunkte die Reaktion in Gang gebracht wird, die nicht direkt zu beobachtende Temperatur für diesen Moment leicht berechnen. Dann wird am Ende eines Intervalls die Reaktion eingeleitet. Man setzt die Beobachtungen fort: Die Temperatur ändert sich zuerst schnell, dann langsamer bis sie schliesslich, wenn der Vorgang abgelaufen ist, wieder einen gleichförmigen Gang annimmt.

Die Beobachtungen während dieser letzten Periode müssen mindestens ebenso lange fortgesetzt werden, wie die vom Beginne des eigentlichen Versuches bis zum Eintritte der gleichförmigen Änderung.

Hierdurch kennt man den Temperatúraustausch zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung sowohl in der Nähe der niedrigsten, wie in der Nähe der höchsten vorkommenden Temperatur. Macht man nun die für so geringe Temperaturunterschiede, wie sie hier in Betracht kommen, ohne weiteres zulässige Voraussetzung, dass der Wärmeaustausch des Kalorimeters proportional ist dem Abstand seiner Temperatur von der „Temperatur der Umgebung“ (bei der kein Wärmeaustausch stattfindet), so kann man leicht berechnen, welches die Maximaltemperatur des Kalorimeters gewesen wäre, wenn gar kein Wärmeaustausch stattgefunden hätte.

Die Art der Berechnung lässt sich am besten an einem Zahlenbeispiel übersehen.

Vor Beginn des eigentlichen Versuches wurde das Thermometer 9 Minuten lang alle 60 Sekunden abgelesen.

Die abgelesenen Temperaturen waren:

Zeit	0'	1'	2'	3'	4'	5'	6'	7'	8'	9'
	18.042;	.057;	.073;	.088;	.102;	.118;	.131;	.145;	.160;	.173.
Δ	$= +0.015$	16	15	14	16	13	14	15	13	

Genau am Beginn der 11. Minute wurde die Reaktion in Gang gebracht und darauf vom Beginn der 12. Minute wieder alle 60 Sekunden die Temperatur abgelesen. Die Ablesungen ergaben

11'	12'	13'	14'	15'	16'	17'	18'	19'	20'
19.8	21.0	21.7	21.9	22.01	22.04	22.04	22.018	21.996	21.970
Δ	$+1.2$	$+0.7$	$+0.2$	$+0.1$	$+0.03$	± 0.00	-0.02	-0.022	-0.026

21'	22'	23'	24'	25'	26'	27'	28'	29'	30'
21.943	.917	.891	.865	.839	.832	.786	.760	.735	.710
Δ	-0.026	26	26	26	26	27	26	26	25

Der mittlere Wärmeaustausch während der ersten 9 Minuten beträgt $\frac{18.173^0 - 18.042^0}{9} = +0.0145^0$ pro Minute.

Die Temperatur zu Beginn der 11. Minute, wo die Reaktion beginnt, ist also $18.173 + 0.014 = 18.187^0$.

Der obige Wärmeaustausch von $+0.0145^0$ pro Minute entspricht einer mittleren Temperatur von $\frac{18.173^0 + 18.042^0}{2} = 18.107^0$.

Bereits vom Ende der 19. Minute ab ist der Wärmeaustausch wieder praktisch konstant. Während der letzten 10 Minuten ist der Austausch $\frac{21.710^0 - 21.970^0}{10} = -0.0260^0$ pro Minute und zwar bei

einer mittleren Temperatur von $\frac{21.970^0 + 21.710^0}{2} = 21.840^0$.

Für eine Temperaturänderung von $(21.840 - 18.107)^0 = 3.733^0$ ändert sich der Wärmeaustausch also um $0.0145 - (-0.0260) = 0.0405$. Pro Grad beträgt die Änderung also $\frac{0.0405}{3.733} = 0.0108$.

Hieraus berechnet sich die Temperatur bei der kein Wärmeaustausch stattfinden würde zu:

$$18.107 + \frac{0.0145}{0.0108} = 21.840 - \frac{0.0260}{0.0108} = 19.44^0.$$

Für andere Temperaturen ist der Wärmeaustausch demnach $(19.44 - t) \times 0.0108$ Grad pro Minute.

Es lassen sich hieraus leicht die Temperaturverluste resp. Gewinne vom Beginn der Reaktion (11 Minute) bis zum Konstantwerden des Wärmeaustausches berechnen.

Die mittlere Temperatur während der 11. Minute ist z. B. $\frac{18.19 + 19.8}{2} = 19.0^{\circ}$. Der Wärmeaustausch mit der Umgebung betrug also $(19.44 - 19.0) \times 0.011 = 0.4 \times 0.011 = + 0.004^{\circ}$, d. h. wenn kein Austausch stattgefunden hätte, wäre die Temperatur am Ende der elften Minute um 0.004° niedriger. Analog berechnet man den Gewinn oder den Verlust für die übrige Minuten. Es ergibt sich folgende Tabelle.

Zeit	Mittlere Temperatur <i>t</i>	Wärmeaustausch $(19.44 - t) \times 0.0108$
11. Minute	19.0	+ 0.4 $\times 0.0108$
12. "	20.4	- 1.0 "
13. "	21.4	- 2.0 "
14. "	21.8	- 2.4 "
15. "	21.95	- 2.51 "
16. "	22.02	- 2.58 "
17. "	22.04	- 2.60 "
18. "	22.03	- 2.59 "
19. "	22.01	- 2.57 "
20. "	21.98	- 2.54 "

$E = - 20.4 \times 0.0108 = 0.220$

d. h. in Folge des Wärmeaustausches ist die Temperatur am Ende der 20. Minute um 0.220° niedriger, als dies ohne Wärmeaustausch gewesen wäre. Ohne Wärmeaustausch wäre die Endtemperatur dauernd $21.970 + 0.220 = 22.190^{\circ}$, so dass die Temperaturerhöhung, welche der Reaktion ihren Ursprung verdankt $22.190^{\circ} - 18.187 = 4.003^{\circ}$ beträgt.

Fig. 136 zeigt sowohl den wirklichen Gang der Temperatur, wie den berechneten (wenn von dem

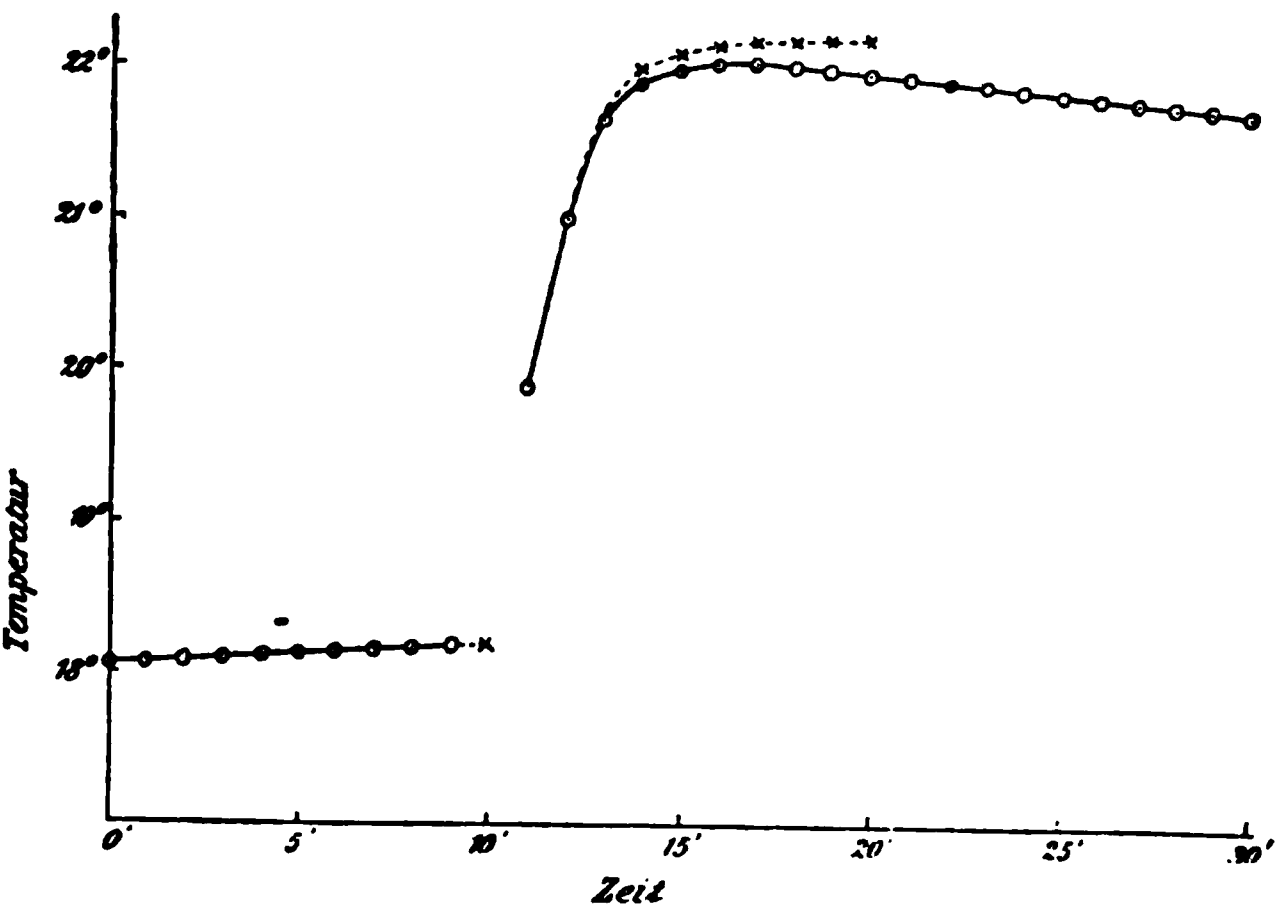


Fig. 136.

Beginn der elften Minute ab kein Austausch stattfinden würde). Die beobachteten Werte sind durch Kreise, die berechneten durch Kreuze bezeichnet.

Wenn die Temperaturänderung durch die Reaktion sehr rasch abläuft (z. B. bei Lösungswärmen, Neutralisationswärmen, Verbrennungen)

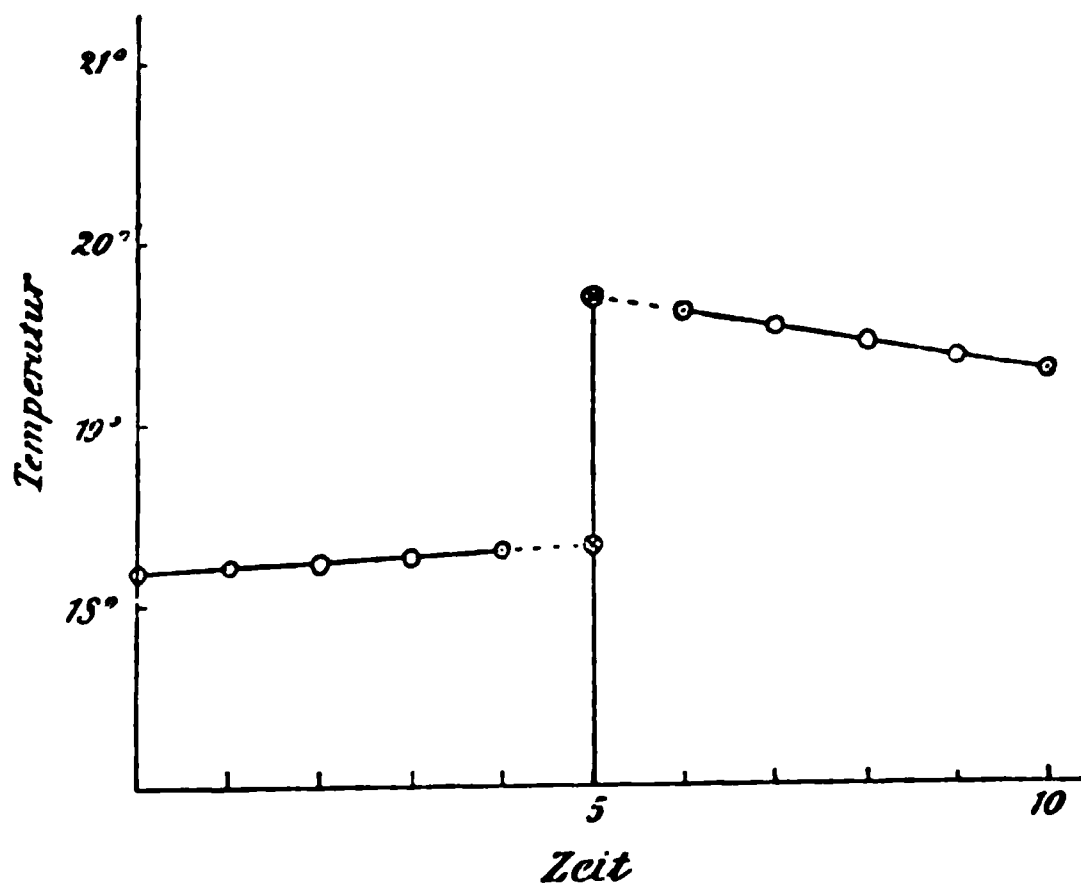


Fig. 137.

kann man häufig ohne merklichen Fehler die theoretische Temperaturänderung dadurch finden, dass man den regelmässigen Temperaturverlauf des letzten Teils der Kurve rückwärts bis zum Moment, wo die Reaktion in Gang gesetzt wird, extrapoliert. Die Kurve Fig. 137 zeigt dieses Verfahren.

Will man die Genauigkeit noch weiter treiben, so muss man

berücksichtigen, dass häufig (z. B. bei der Bestimmung spezifischer Wärmen) die Wärmekapazität des ganzen Systems am Schluss des Versuchs grösser ist als zu Anfang, so dass der zu Anfang bestimmte Wärmeaustausch während des Versuchs zu hoch in Rechnung gesetzt wird. Man kann diesen Einwurf gänzlich beseitigen, wenn man die Temperatur zu Beginn des Versuchs so reguliert, dass gar keine Änderung stattfindet (etwa dadurch, dass man den ganzen kalorimetrischen Aufbau, fertig zum Versuch, über Nacht sich selbst überlässt). Anderenfalls genügt es, wenn man den Wärmeaustausch vor der Reaktion mit einem Faktor $\frac{K}{K_1}$ multipliziert in Rechnung setzt, wo K die Wärmekapazität des Systems vor dem Versuch, K_1 die nach dem Versuch ist.

Bei genaueren Messungen wird man ferner zur Bestimmung des Wärmeaustausches vor und nach dem Versuch das Seite 12 angeführte Rechenverfahren anwenden. Man wird ferner die Temperatur im Moment des Reaktionsbeginnes (die in dem Endresultat eine grosse Rolle spielt) sicherer berechnen, indem man sie mit Hülfe jeder Messung der Vorperiode und des gefundenen Wärmeaustausches extrapoliert und das Mittel nimmt. Im obigen Zahlenbeispiel hätten wir:

$$\begin{array}{r}
 18.042 + 10 \times 0.0145 \\
 57 + 9 \times 0.0145 \\
 73 + 8 \times 0.0145 \\
 88 + 7 \times 0.0145 \\
 102 + 6 \times 0.0145 \\
 118 + 5 \times 0.0145 \\
 131 + 4 \times 0.0145 \\
 145 + 3 \times 0.0145 \\
 160 + 2 \times 0.0145 \\
 173 + 1 \times 0.0145 \\
 \hline
 181.089 + 55 \times 0.0145 = 181.886
 \end{array}$$

also die Temperatur zu Beginn der Reaktion

$$\frac{181.886}{10} = 18.189.$$

Ähnlich berechnet man die Temperatur zu Beginn der 21. Minute.

Spezifische Wärmen. Feste Körper werden in einem geeigneten Thermostaten, eventuell durch die Dämpfe siedender Flüssigkeiten erwärmt, in die Kalorimeterflüssigkeit gebracht und abgekühlt. Ist K die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör γ die zu bestimmende spezifische Wärme, m das Gewicht des untersuchten Körpers, t_a die Anfangs-, t_b die Schlusstemperatur des Kalorimeters (beide korrigiert) und t_m die Anfangstemperatur des erhitzten Körpers, so gilt $K(t_b - t_a) = \gamma m(t_m - t_b)$ und daher

$$\gamma = \frac{K(t_b - t_a)}{m(t_m - t_b)}.$$

Man sieht, dass $t_b - t_a$ und $t_m - t_b$ gleiche relative Genauigkeit haben müssen; ist $t_b - t_a$ z. B. 1°C , und auf 0.001 genau bestimmt, und ist $t_m = 100^\circ$, während t_b bei 20° liegt, so braucht t_m nur auf 0.08°C genau bestimmt zu werden, um die gleiche Fehlergrenze im Resultat zu ergeben.

Zum Erhitzen auf 100° bedient man sich einfacher gläserner Dampfmäntel von der Form Fig. 138; die Zu- und Ableitung des Dampfes wird durch Gummischläuche besorgt, die man allerdings nur bei Wasserdampf anwenden kann. Der Dampfkessel wird möglichst entfernt vom Kalorimeter, am besten in einem benachbarten Raum untergebracht, sonst durch gut reflektierende

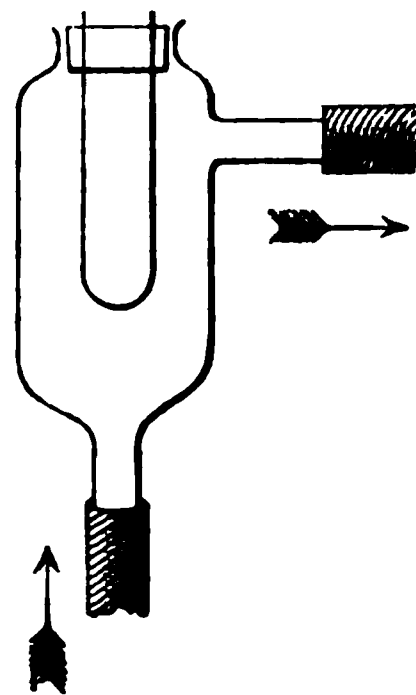


Fig. 138.

Hüllen vom Kalorimeter getrennt. Die innere Röhre verstopft man während der Erwärmung, die mindestens eine halbe Stunde dauern muss, mit Watte.

Handelt es sich um Erhitzen auf höhere Temperaturen, so benutzt man am besten eine Schutzhülle in der Gestalt eines dickwandigen aussen gut reflektierenden Metallcylinders, in welchem der Körper erhitzt wird, und in welchem er aus der Heizvorrichtung zum Kalorimeter gebracht werden kann, ohne in der dazu erforderlichen Zeit seine Temperatur merklich zu ändern.

In vielen Fällen, z. B. bei Flüssigkeiten oder löslichen festen Stoffen ist es nicht thunlich, den Körper unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters zu bringen. Dann schliesst man ihn in eine Hülle, welche die Berührung verhindert. Eine solche Hülle muss die Wärme möglichst gut leiten: befinden sich daher feste Körper in Stücken innerhalb der Hülle, so empfiehlt es sich, den Wärmeaustausch dadurch zu erleichtern, dass man ausserdem noch eine Flüssigkeit in die Hülle bringt. Die Wärmekapazitäten aller dieser Zusätze müssen vorher bestimmt werden, und zwar unter denselben Umständen und an demselben Material, wie bei dem Hauptversuch.

Kleinere Flüssigkeitsmengen schliesst man nach dem Vorgange Marignacs in Flaschen von Platin, durch deren Stopfen ein Thermometer geht; Schiff hat der Platinflasche, um die Oberfläche und dadurch die Wärmeabgabe zu erhöhen, einen kreuzförmigen Querschnitt gegeben, und benutzt sie als Rührer. Man muss insbesondere bei flüchtigen Flüssigkeiten Sorge tragen, dass die Flasche möglichst vollständig gefüllt ist, da sonst durch die Verdichtungswärme des gebildeten Dampfes Fehler entstehen.

Die Wärmekapazität von Flüssigkeiten, welche in grossen Mengen zu haben sind, wie Salzlösungen u. dergl. kann auch in der Weise bestimmt werden, dass man eine bekannte Wärmemenge der in dem Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit zuführt und die entsprechende Temperaturänderung bestimmt. Die Zufuhr dieser Wärmemenge kann auf verschiedene Weise erfolgen. Man benutzt als „Kalorifere“ ein Thermometer mit sehr grossem Quecksilbergefass, dessen Stiel zwei Marken, z. B. bei 80° , die andere bei 20° trägt, erwärmt es über 80° und lässt es möglichst langsam erkalten (in einer spiegelnden Metallhülle, oder einem Dewarschen Gefäss). In dem Augenblick, wo das Quecksilber bei 80° steht, senkt man es in das Kalorimeter, und hebt es, wenn das Quecksilber durch die zweite Marke geht, wieder heraus. Die Wärmemenge, welche auf diese Weise übertragen wird, bestimmt man am besten, indem man das Kalorimeter

mit Wasser füllt. Ist W die Wassermenge und w die Wärmekapazität des Kalorimeters nebst Zubehör, so ist die von der Kalorifere abgegebene Wärmemenge q gleich

$$q = (W + w) (t_b - t_a)$$

wo t_a die Anfangs-, t_b die Schlusstemperatur (beide korrigiert) des Wassers sind. Wird dann später die Flüssigkeitsmenge W' angewendet, und die Temperaturerhöhung $t'_b - t'_a$ beobachtet, so ist die spezifische Wärme c' der Flüssigkeit gegeben durch die Gleichung

$$(W' c' + w) (t'_b - t'_a) = q$$

$$c' = \frac{q - w (t'_b - t'_a)}{W' (t'_b - t'_a)}$$

Damit der Kalorifereninhalt im Moment des Heraushebens aus dem Kalorimeter im Inneren keine merklichen Temperaturdifferenzen besitzt, muss der Versuch so eingerichtet werden, dass die Endtemperatur der Kalorimeterflüssigkeit etwa 2° unterhalb der Endtemperatur der Kalorifere liegt. Also im obigen Beispiel bei etwa 18° Vergl. hierüber Pfaundler, Wied. Ann. 67, 439 (1899).

Die erforderlichen Verhältnisse der Kalorifere lassen sich leicht berechnen. Begnügt man sich mit Temperaturerhöhungen von 1° , was bei Anwendung genügend feiner Thermometer völlig ausreichend ist, so braucht man bei einem Kalorimeter von 0.5 l Inhalt 500 cal., welche bei einer Temperaturänderung der Kalorifere von 80° auf 20° eine Wärmekapazität von $\frac{500}{60} = 8.3$ erfordern. Da ein ccm

Quecksilber die Wärmekapazität 0.46 hat, so ergibt dies ein Quecksilbergefass von 18 ccm Inhalt. Die Kalorifere braucht nicht als vollständiges Thermometer ausgeführt zu werden, vielmehr genügen zwei Striche auf dem Stiel, welche die Anfangs- und die Endtemperatur bezeichnen. Um genügende Empfindlichkeit ohne übermässige Länge des Stiels zu erreichen, erweitert man die Kapillare zwischen beiden Strichen, wodurch die Kalorifere die Gestalt Fig. 139 erhält.

Ein solches Instrument wiegt etwa 250 g; will man die relativ grosse Quecksilbermenge sparen, so kann man es mit Wasser oder einer anderen Flüssigkeit füllen. Man erleichtert es dadurch zwar bedeutend, gerät aber in den Nachteil einer schlechteren Wärmeleitung. Um letzteren auszugleichen, kann man schliesslich das Thermometergefäss aus Metall in Gestalt einer Röhre mit angesetzter Kapillare herstellen, und dem Ganzen eine Form geben, dass es

gleichzeitig als Rührer dient. Über eine Kalorifere, aus massivem Kupfer, die Vorzüge haben soll, vergl. v. Stackelberg Zeitschr. physik.-chem. 26, 537 (1898).

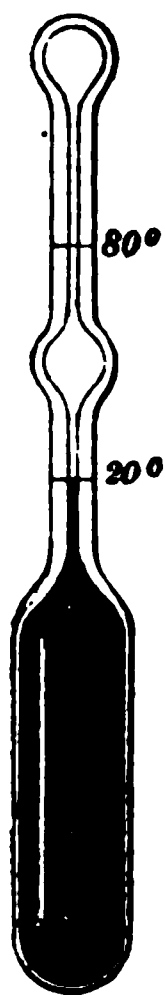


Fig. 139.

Statt bestimmte Wärmemengen durch eine Kalorifere zuzuführen, kann man sie auch im Kalorimeter aus chemischer oder elektrischer Energie erzeugen. Das erste Verfahren ist von Thomsen in der Gestalt ausgebildet, dass innerhalb der Flüssigkeit ein Kolben aus Platin untergebracht ist, in dessen Innerem eine gemessene Menge Wasserstoff durch Sauerstoff verbrannt wird (Pogg. Ann. 142, 337, 1871). Die Methode beansprucht einen umfänglichen Apparat; durch geeignete Wahl der chemischen Reaktion könnte sie aber wohl bedeutend vereinfacht werden.

Das Prinzip der elektrischen Methoden besteht darin, dass eine gemessene Menge elektrischer Energie in einem Draht, der sich innerhalb der Versuchsflüssigkeit befindet, in Wärmeenergie verwandelt wird. Als Material für den Heizdraht kommen in erster Linie die Legierungen Manganin, Nickelin und Konstantan in Betracht, die einen ausserordentlich kleinen Temperaturkoeffizienten der elektrischen Leitfähigkeit besitzen. Um eine möglichst rasche Wärmeabgabe an die umgebende Flüssigkeit zu bewirken, ist es vorteilhaft, flachgewalzten Draht¹⁾ anzuwenden und ihn gleichzeitig als Rührer zu benutzen.

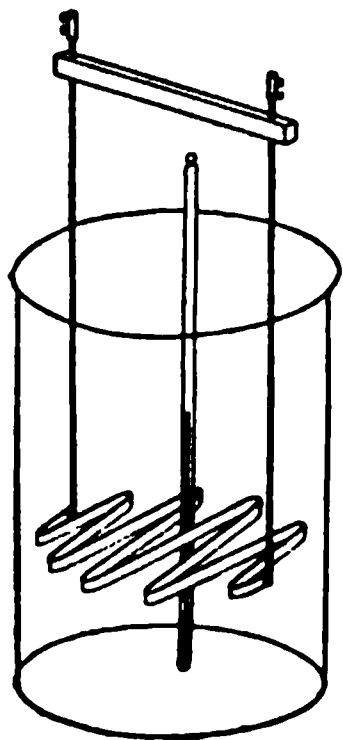


Fig. 140.

Man giebt zu diesem Zweck dem Draht eine Zickzackgestalt und befestigt ihn nötigenfalls an einem Glimmerscheibchen. Die Enden des Drahtes führen zu dicken Kupferstäben, die als Stiele des Rührers dienen (Fig. 140). Werden wässrige Elektrolytlösungen untersucht, so muss der Heizdraht isoliert werden, was man durch Überziehen mit dünner Kautschuk- oder Guttaperchalösung oder mit Zaponlack erzielt. Ausgezeichnet gut eignet sich hierzu echter japanischer Lack, der aber nur durch persönliche Vermittelung erhältlich ist.

Wenn auch die eigentlichen elektrischen Messungen erst später ausführlich besprochen werden sollen, so können hier doch kurz die verschiedenen

Arten der Messung der elektrischen Energie erwähnt werden.
1. Nimmt man an, dass der Widerstand des Heizdrahtes während

¹⁾ Konstantanband zu beziehen von Kuhn, Nürnberg—Schweinau.

des Versuchs konstant bleibt, so wird nur die Stromstärke und die Zeit gemessen. Die in Wärme umgesetzte elektrische Energie (E) ergibt sich dann aus dem Widerstande (w) des Heizdrahtes und der Stromstärke (i) während jedes Zeitintervalls Δ nach der Formel $E = w \sum i^2 \Delta$. 2. Man kann die Potentialdifferenz (π) an den Enden des Heizdrahtes messen: $E = \frac{1}{w} \sum \pi^2 \Delta$. 3. Ist man der Konstanz des Widerstandes des Heizdrahtes nicht sicher, so misst man gleichzeitig Stromstärke und Potentialdifferenz $E = \sum \pi i \Delta$. 4. Die Messung der Stromstärke kann hier (wie in 1.) durch eine Messung der Potentialdifferenz (π_1) an den Enden eines bekannten Widerstandes (w_1) ersetzt werden, der von demselben Strom durchflossen wird: $E = \sum \pi \frac{\pi_1}{w_1} \Delta$. 5. Endlich kann die Strommenge e (mittels eines Voltameters) gemessen werden $E = e\pi$.

Die Stromstärke und die Spannung werden entweder mit geachten, direkt zeigenden Messinstrumenten, oder nach dem sog. Kompensationsverfahren gemessen. Sowohl Stromstärke und Spannung müssen während der Versuchsdauer möglichst konstant sein (Accumulatorenbatterie von grosser Kapazität, Vorschaltwiderstand). Die Heizdauer soll nicht zu gross sein, damit die Korrektur wegen des Wärmeaustausches nicht zu gross wird. Durch Anwendung des Rumfordschen Kunstgriffes kann die Korrektur verringert werden. Andererseits darf die Heizdauer nicht zu klein sein (nicht unter $\frac{1}{2}$ Minute), da sonst die Fehler in der Zeitbestimmung zu sehr ins Gewicht fallen. Die Zeit wird mittels einer kontrollierten Rennuhr bestimmt; sehr bequem ist eine Vorrichtung, mit deren Hülfe der Strom und die Rennuhr gleichzeitig ein- und ausgeschaltet werden können.

Über die erforderliche Energiemenge giebt folgende Überschlagsrechnung Auskunft. Das Kalorimeter enthält etwa 500 g Wasser. Begnügt man sich mit einer Temperaturerhöhung von 1° , so sind hierzu $500 \text{ cal} = 2090 \text{ Joule} = 2090 \text{ Voltampere Sekunden}$ erforderlich. Soll die Erwärmungsdauer 100 Sekunden nicht überschreiten, so muss die Stromleistung im Heizdraht 21 Voltampere oder Watt betragen.

Werden zwei verschiedene Flüssigkeiten nacheinander in demselben Kalorimeter mit demselben Heizdraht erhitzt, so kann man das Verhältnis der spezifischen Wärmen auch ohne Kenntnis des absoluten Betrages der verwendeten elektrischen Grössen ermitteln.

Näheres siehe Pfaundler, Wien. Ber. **100**, 352 (1891), Schlamp, Wied. Ann. **58**, 759 (1896), Griffiths, Phil. Mag. **39**, 47 (1895) und endlich die sehr elegante Methode von Callendar und Barnes, Zeitschr. physik. Chem. **32**, 153 (1900).

Spezifische Wärme von Gasen. Die Bestimmung der spezifischen Wärme von Gasen ist eine relativ selten vorkommende Arbeit, es sollen daher nur einige diesbezügliche Litteraturangaben gemacht werden. E. Wiedemann, Pogg. Ann. **157**, 1 (1876), Kundt und Warburg daselbst **157**, 353 (1876), Röntgen daselbst **148**, 580 (1873), Strecker, Wied. Ann. **17**, 85 (1882), Ramsay, Zeitschr. physik. Chem. **23**, 385 (1897).

Schmelzwärme. Das allgemeine Verfahren besteht darin, dass zunächst die spezifische Wärme des Stoffes in festem und flüssigem Zustande (c_1 und c_2) bestimmt wird. Man ermittelt dann, welche Wärmemenge der Stoff von einer Temperatur t_a , welche über dem Schmelzpunkt t_s liegt, bis zu der unterhalb des Schmelzpunktes liegenden Endtemperatur t_b des Kalorimeters abgibt; die Wärmemenge sei für die Gewichtseinheit gleich q . Dann ist die Schmelzwärme $\lambda = q - c_1 (t_s - t_b) - c_2 (t_a - t_s)$.

Experimentell gestaltet sich der Versuch so, dass man mit der in einem geeigneten Gefäß (Platin- oder Silberflasche) mit Thermometer enthaltenen Substanz drei Abkühlungsversuche macht, von denen zwei oberhalb des Schmelzpunktes beginnen. Liegt z. B. der Schmelzpunkt bei 50° , so erwärmt man auf 70° , auf 55° und auf 45° und lässt jedesmal bis zur Temperatur des Kalorimeters abkühlen. Aus der Verbindung des ersten und zweiten Versuchs ergibt sich die spezifische Wärme des flüssigen Stoffes, aus dem dritten die des festen Stoffes, und damit hat man das Material, um aus dem zweiten die Schmelzwärme nach der oben angegebenen Formel zu berechnen.

Zuweilen lässt sich die Substanz leicht überkalten. Geht die Überkaltung bis auf die Temperatur des Kalorimeters, so braucht man nur, nachdem der Temperatúrausgleich eingetreten ist, die Erstarrung durch Berührung mit einer Spur der festen Substanz einzuleiten, um unmittelbar die Schmelz- oder vielmehr die Erstarrungswärme bei der Temperatur des Kalorimeters zu erfahren. Diese ist allerdings von der Schmelzwärme bei der Schmelztemperatur verschieden, und zwar um $\Delta (c_2 - c_1)$ zu klein, wo Δ der Unterschied zwischen dem Schmelzpunkt des Stoffes und der Temperatur des Kalorimeters, c_2 die spezifische Wärme des Stoffes in flüssiger, und

c_1 in fester Gestalt bedeutet. Die Schmelzwärme λ_s beim Schmelzpunkt ergibt sich daher aus der Schmelzwärme λ_t bei t^0 nach

$$\lambda_s = \lambda_t + \Delta(c_2 - c_1).$$

Lässt sich die Überkaltung nicht bis zur Temperatur des Kalorimeters, wohl aber bis etwas unter den Schmelzpunkt erzielen, so stellt man zwei Versuche an, bei denen man von der gleichen Temperatur ausgehend einmal mit fester, das andere Mal mit flüssiger Substanz arbeitet. Der Unterschied der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist wieder gleich der Schmelzwärme bei der fraglichen Temperatur und muss, wie angegeben, korrigiert werden, wenn die Schmelzwärme beim Schmelzpunkt ermittelt werden soll.

Es hat daher sowohl theoretische wie technische Vorteile, die Überkaltung nur in geringem Masse, um einige Zehntel Grade, stattfinden zu lassen. Bei welcher Temperatur während der schnellen Abkühlung im Kalorimeter die Erstarrung erfolgt, ist gleichgiltig, falls sie nur überhaupt stattfindet.

Liegt der Schmelzpunkt unterhalb der Temperatur des Kalorimeters, so wird in ganz entsprechender Weise unter vorgängiger Abkühlung verfahren.

Indirekte Bestimmung der Schmelzwärme. Durch Zusatz von Stoffen, die in der Schmelze löslich, im erstarrten Stoff unlöslich sind, wird der Schmelzpunkt erniedrigt. Nach van't Hoff steht diese Erniedrigung der Schmelztemperatur in zahlenmässiger Beziehung zu der Molekularkonzentration des Zusatzes in der Schmelze, der absoluten Schmelztemperatur und der Schmelzwärme. Sind erstere beiden bekannt, so lässt sich die Schmelzwärme berechnen¹⁾. Näheres siehe im Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen.

Dampfwärme. Man leitet die Dämpfe in einen Kondensator, welcher sich im Kalorimeter befindet und bestimmt zunächst die Wärmemenge w , welche die Dämpfe von der Temperatur des Siedepunktes bis zu der des Kalorimeters abgeben. Zieht man hiervon die aus der spezifischen Wärme der Flüssigkeit zu berechnende Wärmemenge ab, welche der verflüssigte Dampf zwischen den gleichen Temperaturen abgeben hat, so erhält man die Dampfwärme bei der fraglichen Siedetemperatur.

¹⁾ Vergl. z. B. Eykmann, Zeitschr. physik. Chem. 3, 203 (1889).

Die zu überwindenden Schwierigkeiten liegen hier einerseits darin, dass der Dampf Flüssigkeiten mitnimmt, wodurch das Resultat zu klein ausfällt, andererseits in der Wärmeleitung durch das

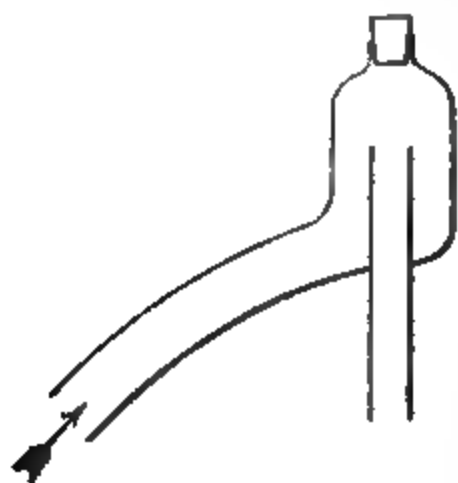


Fig. 141.

Dampfrohr, wodurch das Resultat zu gross wird. Den ersten Fehler hat R. Schiff (L. A. 234, 358. 1886) vermieden, indem er an das schwach ansteigende Rohr, durch welches der Dampf aus dem Siedekolben zugeleitet wird, einen silbernen Ansatz von der in Fig. 141 gezeichneten Gestalt befestigte, durch welchen der Dampf von mitgerissener Flüssigkeit befreit wird; aus dem senkrechten Rohr tritt der Dampf in den im Kalorimeter

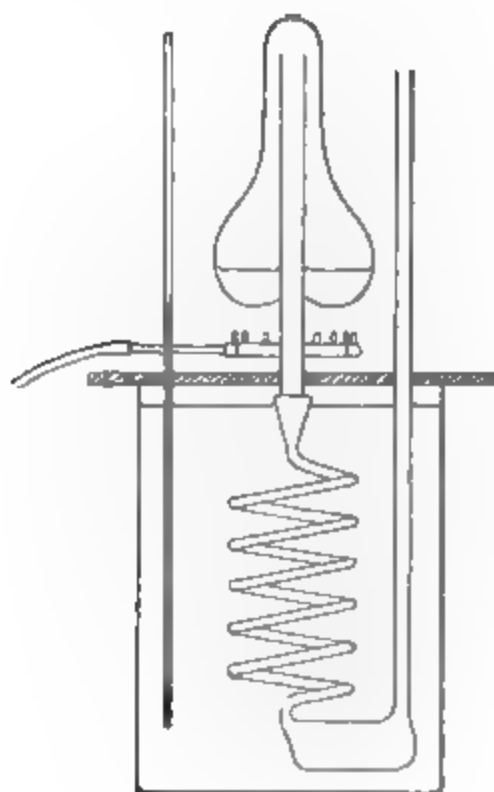


Fig. 142.

liegenden Kühler, dessen Gewichtszunahme m das Gewicht des Dampfes angiebt. Ist q die im Kalorimeter gemessene Wärmemenge, t_s die Siedetemperatur, t_e die Endtemperatur des Kalorimeters, so gilt für die Dampfwärme l die Gleichung

$$q = ml + mc(t_s - t_e)$$

woraus sich ergibt

$$l = \frac{q}{m} - c(t_s - t_e);$$

hierbei ist c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, die nach S. 202 zu bestimmen ist.

Ähnlich wie der Schiff'sche Apparat wirkt der Fig. 142 abgebildete, ganz aus Glas hergestellte Apparat von Berthelot¹⁾, der besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten von Wert ist; eine Erwärmung des Kalorimeters durch die Flamme

kann durch Zwischenlegen von Asbestwolle und polierter Metallschirme zwischen Kalorimeter und Ringbrenner genügend wirksam vermieden werden. Viel gefährlicher ist die Überhitzung des Dampfes durch die häufig überhitzte Flüssigkeit (Kahlenberg). Durch Verwendung von Siederleichtern, z. B. der Seite 178 beschriebenen

¹⁾ Berthelot, Thermochem. Messungen. Seite 63.

Platintetraeder scheint diese Fehlerquelle sehr wesentlich verringert werden zu können. In vielen Hinsichten vorzuziehen ist die von Kahlenberg¹⁾ vorgeschlagene elektrische Heizung der Flüssigkeit (Fig. 143). Der Dampfentwickler wird besonders bei höher siedenden Flüssigkeiten in Asbestwolle eingepackt. Die überdestillierte Flüssigkeitsmenge beträgt je nach den besonderen Versuchsumständen 10–30 g. Sie wird aus der Gewichtszunahme des Kondensators bestimmt.

Über ähnliche Apparate vergl. ferner Louguinine, *Ann. chim. phys.* (7) 7. 281 (1896).

Neben diesem Verfahren lässt sich noch eine Abkühlungsmethode anwenden²⁾, welche darauf beruht, dass man eine gewogene Menge der Flüssigkeit in einem geeigneten Gefäß in das Kalorimeter bringt und dort verdampfen lässt. Handelt es sich um Flüssigkeiten, deren Siedetemperatur unterhalb der des Kalorimeters liegt, so braucht man nur das Verdampfen durch einen eingeschalteten Hahn zu regeln. Flüssigkeiten mit Siedetemperaturen bis 50° oder 60° verdampfen noch schnell genug in einem Luftstrom, um auf diese Weise untersucht zu werden, indem man sie in eine Art dünnwandiger Waschflasche bringt, welche in das Kalorimeter



Fig. 143.

gesenkt wird. Auch kann man die Siedetemperatur durch Anwendung einer Luftpumpe bedeutend herabsetzen; man verfährt dann so, dass man ein die Flüssigkeit enthaltendes gewogenes Kölbchen durch ein Schliffstück mit einer Luftpumpe unter Zwischenschaltung eines Windkessels verbindet; zweckmässig ist auch die Einschaltung einer Vorrichtung zur Verdichtung der Dämpfe durch Anwendung von Kälte oder chemischen Absorptionsmitteln. Um das unter solchen Umständen leicht auftretende Stossen zu vermeiden, wird man gut thun, einen ganz geringen Luftstrom mittelst einer Kapillare durch die Flüssigkeit zu leiten. Der Apparat erhält dann die Form, welche in Fig. 144 schematisch angegeben ist; *C* ist das Kalorimeter, in welchem sich das Kölbchen mit der Kapillare *k* befindet; bei *l* ist die Luftpumpe angesetzt. Man hat dafür zu sorgen, dass das Dampfrohr etwa 1 cm weit ist, da sonst die Verdampfung sehr verlangsamt wird.

¹⁾ *Journ. physic. chem.* 5, 215 (1901). Hier zahlreiche Citate.

²⁾ Vergl. z. B. Jahn, *Zeitschr. physik. Chem.* 11, 87 (1893); Dieterici, *Wied. Ann.* 37, 494 (1889).

Durch diese Methoden erhält man die Dampfwärme unterhalb der gewöhnlichen Siedetemperatur; man berechnet sie für die Mitteltemperatur des Kalorimeters und wendet zweckmässig den Rum-

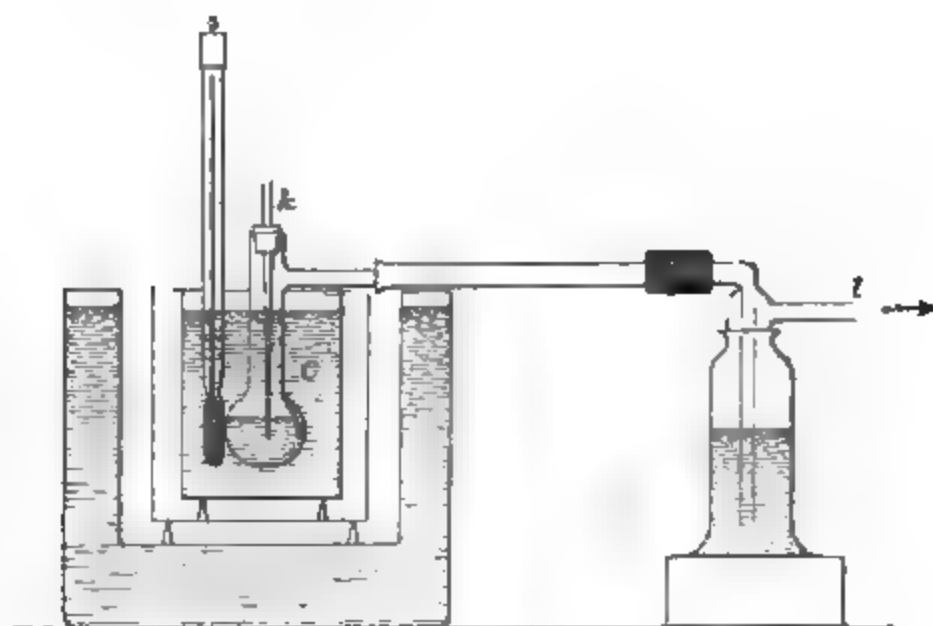


Fig. 144.

ford'schen Kunstgriff (S. 197) an. Die Dampfwärme ist eine Funktion der Temperatur und nimmt nahezu linear mit derselben ab, so dass man hat $l_t = l_0 - kt$, wo l_0 für 0° , l_t für t° gilt und k ein von der Natur der Flüssigkeit abhängiger Koeffizient ist.

Über elektrische Bestimmung der Verdampfungswärme vergl. Griffiths, Phil. Trans. 186, A. 261 (1895); Phil. Mag. 41, 1 (1896); Marshall und Ramsay, daselbst 41, 38 und 43, 27 (1897). Diese elektrischen Methoden gewinnen sehr an Bequemlichkeit, wenn der Heizdraht aus einem Material besteht, dessen Widerstand von der Temperatur unabhängig ist.

Indirekte Bestimmung der Verdampfungswärme. Mit Hilfe der bekannten Clapeyron'schen Formel lässt sich die Verdampfungswärme aus der Siedetemperatur, deren Druckkoeffizienten und den Räumigkeiten von Flüssigkeit und Dampf berechnen.

Ähnlich kann man nach Arrhenius-Beckmann die Verdampfungswärme aus dem Siedepunkt, dessen Erhöhung durch Zusatz eines nichtflüchtigen Stoffes und der Molekularkonzentration des letzteren berechnen. Vergl. hierüber Roloff, Zeitschr. physik. Chem. II, 7 (1893); Beckmann, Fuchs und Gernhardt daselbst 18, 473 (1895). Über die Ausführung der Bestimmung vergl. ferner das Kapitel über Molekulargewichtsbestimmungen, sowie das Seite 177 über Siedepunktsbestimmungen Gesagte.

Lösungswärme. Flüssige und feste Körper, letztere im Zustande eines möglichst feinen Pulvers, werden auf die Temperatur des Kalorimeters gebracht und dann in dem Wasser desselben aufgelöst. Am bequemsten erreicht man dies häufig dadurch, dass man die Stoffe in gewogene dünnwandige Kugeln oder Cylinder einschmilzt, diese in das Kalorimeter einsenkt und nach erfolgtem Temperaturengleich zertrümmert, um den Inhalt zur Lösung zu bringen. Dies Verfahren versagt zuweilen in solchen Fällen, wo die Reaktion sehr heftig ist, doch kann man sich da häufig durch die Anwendung mehrerer kleiner Substanzkugeln helfen; geht das nicht, so hat man je nach der Natur des Falles auf andere Weise für eine langsame und regulierbare Wechselwirkung zwischen der Substanz und dem Wasser Sorge zu tragen. Ferner ist die Methode nicht anwendbar, wenn es sich um Salze handelt, die wie wasserfreies Natrium- und Magnesiumsulfat unter solchen Umständen zu harten Kuchen zusammenbacken, welche sich hernach nur äusserst langsam lösen. Solche Salze bringt man in ein Wägegglas, welches man nach Art der Pfefferbüchsen mit einem grobmaschigen Sieb versieht, und streut das Pulver in möglichst verteiltem Zustande in das Wasser, wodurch das Zusammenbacken völlig vermieden werden kann.

Gase leitet man unmittelbar in das Wasser des Kalorimeters, wobei man je nach der grösseren oder geringeren Leichtigkeit der Absorption für eine entsprechend ausgiebige Berührung, insbesondere durch die Bildung kleiner Blasen Sorge zu tragen hat. Die Bestimmung der gelösten Menge wird wohl fast ausnahmslos durch die Analyse des Kalorimeterinhaltes erfolgen; daher ist es ohne Bedenken, wenn etwas Gas ungelöst entweicht. Denn der einzige Fehler, welcher dadurch bedingt wird, ist die Mitführung einer entsprechenden Menge Wasserdampf, dessen latente Wärme dem Kalorimeter verloren geht; doch ist, wie man sich durch Rechnung überzeugen wird, dieser Fehler meist verschwindend klein.

In theoretischer Hinsicht ist die sog. „letzte Lösungswärme“ d. h. die Lösungswärme in der gesättigten Lösung von Wichtigkeit. Man bestimmt sie entweder mittelbar dadurch, dass man die Lösungswärmen ermittelt, welche verschiedene Mengen eines Stoffes in derselben Menge Lösungsmittel entwickeln, oder unmittelbar dadurch, dass man eine übersättigte Lösung durch Berührung mit einer Spur des festen Stoffes zum Auskrystallisieren bringt. Die „letzte Lösungswärme“ kann häufig bequemer aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit bestimmt werden. Vergl. hierüber das Kapitel über Löslichkeit.

Die Lösungswärme schwer löslicher Salze ergibt sich aus den Fällungswärme, wenn die reagierenden Salzlösungen als vollständig dissociiert angesehen werden können.

Kalorimeter mit Reaktionskammer. Chemische Vorgänge, welche ohne Berührung mit dem Wasser des Kalorimeters ausgeführt werden sollen, lässt man in einer Kammer erfolgen, welche in das Wasser versenkt ist und je nach dem besonderen Zweck aus Glas, Platin oder anderem Material besteht. Für sehr viele Zwecke kann man sich z. B. eines etwas weiten Probierröhrchens bedienen, welches durch den Deckel des Kalorimeters geführt wird. Die reagierenden Stoffe werden, zunächst in Glaskügelchen eingeschlossen oder sonst vor dem Eintritt in die Reaktion geschützt in die Kammer gebracht; nach erfolgtem Temperatúrausgleich lässt man durch Zertrümmern der Kügelchen oder sonst auf geeignete Weise den Vorgang eintreten und sorgt durch entsprechendes Rühren dafür, dass die erzeugte Wärme möglichst schnell an das Kalorimeterwasser abgeführt wird. Entwickeln sich Gase, so kann man sie mittelst eines seitlichen Ansatzes durch eine im Kalorimeter liegende Kühlschlange führen, wobei die Reaktionskammer natürlich verschlossen bleiben muss.

Reaktionen in verdünnten Lösungen. Eine grosse Anzahl von Vorgängen, namentlich die überaus wichtigen mit der Salzbildung zusammenhängenden, erfolgt auch in sehr verdünnten Lösungen so schnell, dass sie der kalorimetrischen Messung zugänglich sind. Der entsprechende kalorimetrische Apparat erlangt bei derartigen Versuchen eine besondere Gestaltung durch den Umstand, dass zwei Flüssigkeitsmengen von annähernd gleichem Volum vermischt werden müssen. Die von früheren Forschern gelegentlich gehandhabte Methode, eine der beiden Flüssigkeiten in einem dünnwandigen Becher oder Kolben unterzubringen, diesen in der anderen, im Kalorimeter enthaltenen Flüssigkeit schwimmen zu lassen, und anzunehmen, dass nach einiger Berührung beide gleiche Temperatur haben, ist für genaue Messungen nicht geeignet; vielmehr muss eine gesonderte Messung der Temperaturen beider Teile ausgeführt werden¹⁾.

Die einfachste Anordnung ist die von Berthelot (l. c.). Der eine Anteil der beiden in Reaktion tretenden Flüssigkeiten befindet sich im Kalorimeter, während der andere in einer weithalsigen Flasche enthalten ist, die auf Korkschnitten innerhalb einer

¹⁾ Vergl. indes v. Steinwehr, Zeitschr. physik. Chem. 38, 185 (1901).

spiegelnden Metallhülle steht (Fig. 145). Das eingesenkte Thermometer, das zur Beobachtung des Temperaturganges dient, kann gleichzeitig als Rührer benützt werden. Kurz vor dem Moment, wo die Flüssigkeiten vermischt werden sollen, werden Thermometer und Rührer entfernt, worauf man den Flaschenhals mit einem weichen Tuch oder einer hölzernen, mit Kork ausgelegten Zange anfasst und gleich darauf den Flascheninhalt in einem Zuge zu der im Kalorimeter befindlichen Flüssigkeit giesst.

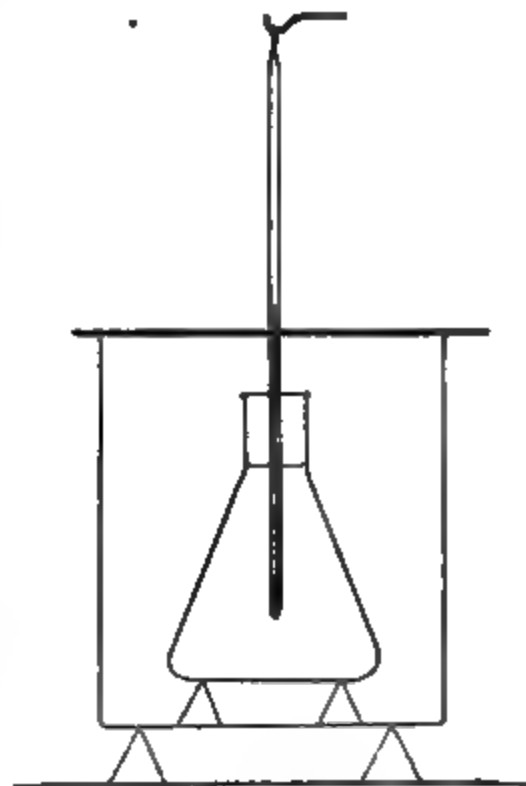


Fig. 145.

Eine bequemere und sicherere Anordnung ist von J. Thomsen angegeben. Sie besteht in einem Gefäß mit Bodenventil, welches oberhalb des Kalorimeters so angebracht ist, dass der Inhalt sich beim Lüften des Ventils in das Kalorimeter ergießt. Es ist praktisch, dieses Gefäß aus Glas herstellen zu lassen, denn da seine Wärmekapazität nicht in Frage kommt, so sind gläserne Gefäße nicht nur wohlfeiler, sondern allgemeiner — und wegen ihrer Durchsichtigkeit auch angenehmer — in der Anwendung. Der Apparat ist unter Fortlassung bekannter Teile in Fig. 146 gezeichnet; unten ist das Kalorimeter mit seinem Thermometer T und Rührer R , oben das Hilfsgefäß mit der gleichen Ausstattung t und r , sowie dem mittelst einer Glasstange bethätigten Ventil v . Das obere Gefäß ist natürlich gegen den Wärmeverkehr mit der Umgebung gleichfalls durch metallene Cylinder zu schützen.

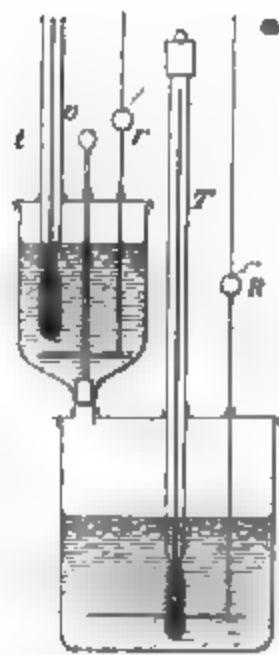


Fig. 146.

Das Wesentliche bei allen diesen Anordnungen ist die Anwendung zweier Thermometer, welche beide während des ersten Teiles der Messung abgelesen werden. Sie müssen daher nach S. 70 völlig verglichen sein. Ob die Reduktion richtig ausgeführt ist, erkennt man nach Thomsons Vorgänge am besten daran, dass man die beiden Gefäße mit Wasser beschickt und die beiden Wassermassen zusammentreten lässt; die nach der untenstehenden Formel zu berechnende Wärmetönung

muss Null sein, und aus den Abweichungen von diesem Wert ersieht man die Fehlergrenze der Anordnung.

Um diese Fehlerquelle nach Möglichkeit zu vermeiden, ist es gut, wenn man den Temperaturunterschied beider Flüssigkeitsmengen, sowie den Wärmeaustausch mit der Umgebung (während des ersten Teils des Versuchs) möglichst klein macht. Es ist daher ratsam, den ganzen Apparat fertig beschickt längere Zeit (über Nacht) sich selbst zu überlassen.

Die im Kalorimeter auftretende Wärmetönung ergibt sich wenn A die Wärmekapazität der oberen, B die der unteren Flüssigkeit, t_a und t_b die entsprechenden Temperaturen, t die Endtemperatur (sämtlich korrigiert) und b die Wärmekapazität des Kalorimeters mit Zubehör ist, nach der Formel

$$q = A (t - t_a) + (B + b) (t - t_b)$$

wobei die Voraussetzung gemacht ist, dass die Wärmekapazität des Reaktionsproduktes gleich der Summe der Wärmekapazitäten A und B der beiden Lösungen vor der Reaktion ist. Für A und B wird (S. 193) gewöhnlich die Wärmekapazität (oder das numerisch gleiche Gewicht) des Lösungswassers oder eines dem Volum der Lösung gleichen Volums Wasser gesetzt. Beide Annahmen treffen um so mehr zu, je verdünnter die Lösungen sind.

Mit Hilfe der obigen Versuchsanordnungen kann man die mannigfachen rasch ablaufenden Reaktionen in verdünnten Lösungen untersuchen: Neutralisations-, Fällungs-, Oxydations-, Verdünnungswärmen etc. Die elektrolytische Dissociations-Wärme schwacher Säuren bestimmt man in der obigen Anordnung, indem man von der direkt gemessenen Neutralisationswärme mit einer starken Base (etwa $NaOH$) die Bildungswärme von Wasser aus seinen Ionen H^+ und OH^- (137.4 K) abzieht. Vergl. auch v. Steinwehr, l. c.

Es ist nicht zu übersehen, dass durch die Anwendung zweier Thermometer eine Verdoppelung der Thermometerfehler bedingt wird und die Ausbildung eines Verfahrens derart, dass die Temperatur beider Flüssigkeiten vor dem Versuch völlig gleich gemacht wird, was durch ein passendes Thermoskop, etwa ein Thermoelement oder ein Leslie'sches Differentialthermometer mit einer Genauigkeit, welche die des Thermometers übertreffen muss, zu kontrollieren wäre, würde einen Fortschritt bedeuten, wenn der Apparat genügend einfach gestaltet werden könnte.

Verbrennungswärme. Das beste Verfahren zur Bestimmung von Verbrennungswärmen besteht in der von Berthelot ein-

geführten Verbrennung mit auf 25 Atmosphären komprimiertem Sauerstoff in einem geschlossenen Gefäß. Das Verfahren war durch die Kostbarkeit des Apparates, der mit Platin ausgekleidet, „kalorimetrischen Bombe“ lange nahezu unzugänglich; nachdem aber Mahler die Platin-Auskleidung durch eine solche von Email ersetzt hat, ist der Apparat für 400 bis 500 Mk.¹⁾ käuflich und daher allgemeiner Anwendung fähig.

Der Sauerstoff wird am bequemsten in stählernen Flaschen auf 100 Atm. verdichtet²⁾ angewendet, wobei man zwei Flaschen an ein T-Rohr setzt, so dass, wenn der Druck in der einen unter 25 Atm. gefallen ist, man die Füllung bis auf diesen niederen Druck beginnt und aus der zweiten, frischen Flasche bis auf 25 Atm. ergänzt (Stohmann).

Die zu verbrennende Substanz wird, wenn sie fest ist, mittelst einer kleinen Presse (Pastillenpresse) der Apotheken in die Gestalt von Scheibchen gebracht. Flüssigkeiten werden in Ballons aus Kollodium eingeschlossen.

Die Berthelotsche Bombe (Fig. 147), resp. die Mahlersche „Granate“ enthält im Inneren eine an einem starken Träger von Platin befestigte Schale von gleichem Metall, in welche die Substanz kommt. Dieser Träger ist am Deckel befestigt; von demselben, aber gegen elektrische Leitung isoliert, geht ein zweiter Platinstab bis in die Nähe der Schale, und zwischen beide Stäbe wird ein Stückchen haarfeinen Eisendrahts befestigt, welcher zur Zündung dient, indem er mittelst eines elektrischen Stromes glühend gemacht wird.

Durch den Deckel geht ferner mittelst einer Stopfbüchse eine der Länge nach durchbohrte Schraube, welche am Ende ein Kegelventil trägt. Sie dient zum Ein- und Auslassen der Gase.

Das Verfahren besteht darin, dass man zunächst die gewogene Substanz in das Schälchen bringt, den Eisendraht befestigt, und nun den Deckel mittelst eines zwischengelegten Bleiringes mit dem Körper der Bombe, welcher ein wenig Wasser enthält, luftdicht verschraubt. Das Schraubenventil wird durch Zurückdrehen geöffnet, mit dem

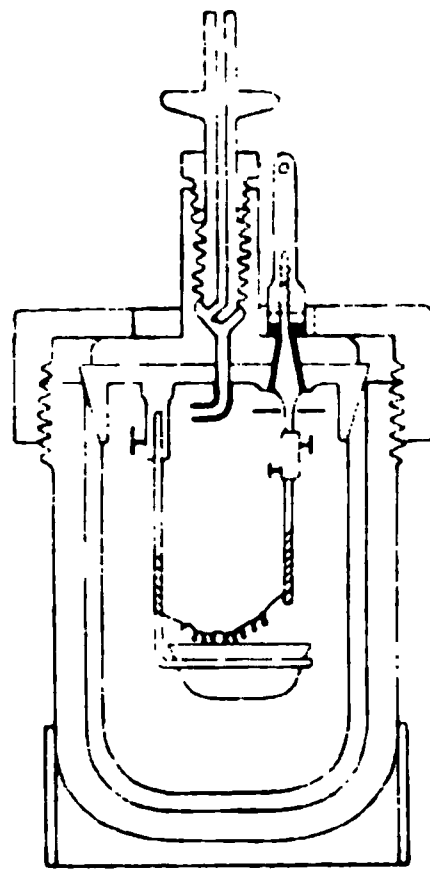


Fig. 147.

¹⁾ Bei Golaz, Paris.

²⁾ Von Elkan, Berlin zu beziehen.

Sauerstoffcylinder verbunden, und nun wird durch Öffnen des Ventils in letzteren so viel Sauerstoff eingelassen, bis das Manometer 25 Atm. zeigt. Nun wird die „Bombe“ durch Zudrehen des Ventils verschlossen und in das Kalorimeter gebracht. Nach dem Ausgleich der Temperatur und den erforderlichen Beobachtungen über den Gang des Thermometers verbindet man den Körper des Deckels und den oben erwähnten isoliert eingesetzten Platindraht mit den beiden Polen einer kleinen Batterie, wodurch der Eisendraht erglüht, verbrennt, und durch die herabtropfenden Kügelchen von weissglühendem Oxyduloxyd die Substanz entzündet.

Bei der Berechnung wird wie gewöhnlich verfahren. Die grosse Masse der Bombe, welche aus verschiedenem Material besteht, bedingt eine möglichst sorgfältige Messung ihrer Wärmekapazität. Man kann dies empirisch thun, indem man zwei Verbrennungen derselben Substanz bei verschiedener Füllung des Kalorimeters mit Wasser ausführt. Seien diese Substanzmengen m_1 und m_2 , Δ_1 und Δ_2 die zugehörigen Temperaturerhöhungen, so gelten zunächst folgende Gleichungen

$$\frac{q_1}{m_1} = \Delta_1 (K + k_1), \quad \frac{q_2}{m_2} = \Delta_2 (K + k_2)$$

wo q_1 und q_2 die entwickelten Wärmemengen, K die gesuchte Wärmekapazität der Bombe und k_1 , resp. k_2 die Wärmekapazitäten des Kalorimeters sind. Da wegen Anwendung derselben Substanz ferner $\frac{q_1}{m_1} = \frac{q_2}{m_2}$ sein muss, so gilt $\Delta_1 (K + k_1) = \Delta_2 (K + k_2)$ und

$$K = \frac{k_2 \Delta_2 - k_1 \Delta_1}{\Delta_1 - \Delta_2}$$

Da es sich um eine Differenzbestimmung handelt, sind die Verhältnisse der Genauigkeit nicht sehr günstig; man hat daher die Versuche mehrfach zu wiederholen.

Auch kann man die Wärmekapazität der Bombe bestimmen, indem man eine Substanz von bekannter Verbrennungswärme, z. B. Naphtalin (9693 cal. pro Gramm) verbrennt, und aus der Gleichung $\frac{q}{m} = \Delta (K + k)$ den Wert von K berechnet, indem $\frac{q}{m} = 9693$ ist, und Δ sowie k sich aus der Beobachtung ergeben.

Genaueres über das Arbeiten mit der kalorimetrischen Bombe siehe bei Berthelot, Therm. Mess. Seite 76, Stohmann, Journ.

f. prakt. Chem. 39, 503 (1889), Langbein, Zeitschr. angew. Chem. 1900, 1227.

Von Korrekturen ist ausser der gewöhnlichen für den Temperaturexaustausch mit der Umgebung die Verbrennungswärme des Eisendrahts mit 1572 cal. pro Gramm in Rechnung zu bringen. Ferner bildet sich stets etwas Salpetersäure auf Kosten des im Sauerstoff vorhandenen Stickstoffs. Die Bildungswärme der Salpetersäure beträgt 14900 cal. für ein Mol in verdünnter wässriger Lösung; man bestimmt die gebildete Menge durch Titrieren mit $\frac{1}{10}$ -Normal-Alkali.

Über das Verfahren bei Stoffen, die Schwefel, Chlor, Brom oder Jod enthalten, sind die Arbeiten von Berthelot und seinen Schülern nachzusehen¹⁾.

Das Eiskalorimeter. Ein für bestimmte Zwecke sehr geeignetes Instrument ist das von Bunsen erfundene Eiskalorimeter, welches den Vorzug besitzt, sehr kleine Wärmemengen noch messbar zu machen, dagegen freilich den Nachteil umständlicher Herichtung und Wartung. Seine Genauigkeit wird vielfach überschätzt; der relative Fehler wird dem des Flüssigkeitskalorimeters, beiderseits normale Verhältnisse vorausgesetzt, annähernd gleich sein. Der wesentlichste Vorteil des Eiskalorimeters besteht in seiner Unabhängigkeit von der Zeit; da es bei konstanter Temperatur bethätigt wird, so kann der Wärmeaustausch mit der Umgebung auf Null gebracht werden, und man wird in den Stand gesetzt, sehr langsam verlaufende Wärmetönungen mit fast derselben Genauigkeit zu messen, wie augenblickliche.

Das Bunsensche Eiskalorimeter besteht aus zwei in einander gesetzten und verschmolzenen gläsernen Cylindern, Fig. 148, deren Zwischenraum mit Wasser und Quecksilber gefüllt ist. Das Wasser wird zunächst einige Zeit in einem Becherglase ausgekocht; gleichzeitig bringt man in den ringförmigen Raum des Kalorimeters etwas Wasser, welches gleichfalls im Sieden erhalten wird; schliesslich taucht man das Seitenrohr des Kalorimeters in das Wasser im Becherglase und entfernt die Flamme unter dem Kalorimeter: das Wasser steigt dann luftfrei hinein. Ist das Kalorimeter gefüllt, wobei regelmässig noch eine kleine Dampf-Luftblase nachbleibt, so

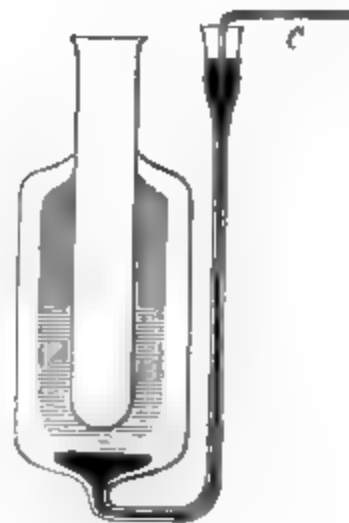


Fig. 148.

¹⁾ A. ch. ph. 22, 173 (1891); 23, 507 (1891). Thermochem. Mess. Seite 100.

lässt man diese in dem schmalen Rohr aufsteigen und füllt Quecksilber hinein, während das Kalorimeter aufrecht gehalten wird. Während des Erkaltens muss man Sorge tragen, dass das Seitenrohr stets mit Quecksilber gefüllt bleibt; schliesslich lässt man durch Neigen des Kalorimeters Wasser in das Seitenrohr übertreten, das man durch Quecksilber verdrängt, bis das Volum des letzteren mindestens $\frac{1}{10}$ vom Volum des Wassers ist.

Alsdann wird das Kalorimeter in Eis gesetzt; nach der Abkühlung auf annähernd 0° bringt man in den inneren Cylinder eine gelegentlich zu erneuernde Kältemischung aus Eis und Alkohol, bis sich dieser mit einem Cylinder von Eis umkleidet hat, welcher die äussere Wand des Kalorimeters nahezu erreicht. Dabei tritt ein grosser Teil des Quecksilbers wieder aus.

Unterdessen hat man ein Gefäss aus Glas oder Porzellan, dessen Grösse so bemessen ist, dass das Kalorimeter darin bis nahe zum oberen Ende des inneren Rohres versenkt werden kann, mit destilliertem Wasser und reinem Eis gefüllt, und es in einem grösseren Gefäss (einem hölzernen Zuber) fest aufgestellt, so dass es von allen Seiten mit Eis umgeben werden kann. Das vorbereitete Kalorimeter wird in einem übergreifenden Deckel befestigt, welcher auf das innere Gefäss passt, in dieses versenkt, worauf das Ganze in dem grösseren Gefäss vollständig in Eis verpackt wird. Vorher war die Kältemischung aus dem inneren Cylinder entfernt, und dieser zu einem Viertel mit reinem Wasser gefüllt worden.

Da das Bunsensche Kalorimeter auf der Messung der durch die Schmelzung des Eises bewirkten Volumänderung beruht, so ist eine Vorrichtung anzubringen, welche diese zu bestimmen gestattet. Bunsen benutzt dazu ein im rechten Winkel gebogenes eingeteiltes Kapillarrohr, welches mittelst eines weichen Korkstopfens in das Seitenrohr gesetzt wird, so dass der längere geteilte Schenkel horizontal liegt. Man drückt den Stopfen so tief ein, dass das Quecksilber nahe am Ende der Kapillare steht. Denn da bei Zufuhr von Wärme und entsprechendem Schmelzen des Eises das Volum sich vermindert, so macht das Quecksilber in der Kapillare rückläufige Bewegungen.

Diese ursprüngliche Anordnung hat mancherlei Mängel, und ist von Schuller und Wartha durch folgende ersetzt worden. Eine starkwandige Röhre von etwa 1 mm lichtem Durchmesser wird am Ende gleichförmig zugeschlossen und dann vorsichtig abgeschliffen, bis eine kleine scharfrandige Öffnung entstanden ist (Fig. 149 b). Die Röhre wird dann zweimal gebogen und in dem Kalorimeter

befestigt. Unter die Öffnung kommt ein gewogenes Porzellanschälchen mit Quecksilber. Die Messung besteht darin, dass das bei einer Reaktion eingezogene Quecksilber nicht gemessen, sondern gewogen wird, wodurch man die kapillaren Reibungswiderstände im Rohr, welche erhebliche Fehler verursachen können, ganz vermeidet. Bei jedem Fortnehmen des Quecksilberschälchens muss sofort ein anderes (gewogenes!) untergeschoben werden,

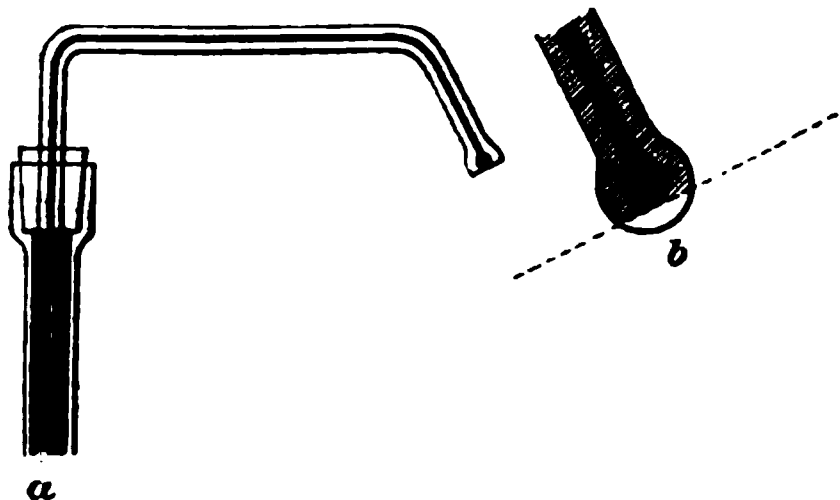


Fig. 149.

Will man die Bequemlichkeit, den Verlauf des Vorganges anschaulich beobachten zu können, nicht einbüßen, so kann man das Quecksilber in der Kapillare durch eine geeignetere Flüssigkeit, z. B. gefärbtes Petroleum ersetzen. Man benutzt dann die Anordnung Fig. 150, welche gestattet, durch Öffnungen des Hahnes jederzeit das Petroleum an das obere Ende des Skalenrohres r treten zu lassen; letzteres muss schräg aufwärts liegen, damit der Flüssigkeitsfaden eine gute Ablesung gewährt. Um schliesslich die Vorteile beider Methoden zu vereinigen, kann man bei a eine Abzweigung ansetzen, an welcher durch ein Schliffstück ein Rohr wie Fig. 150 befestigt wird; damit jede der beiden Vorrichtungen selbständig gebraucht werden kann, ist an der Stelle ein Dreiweghahn einzuschalten.

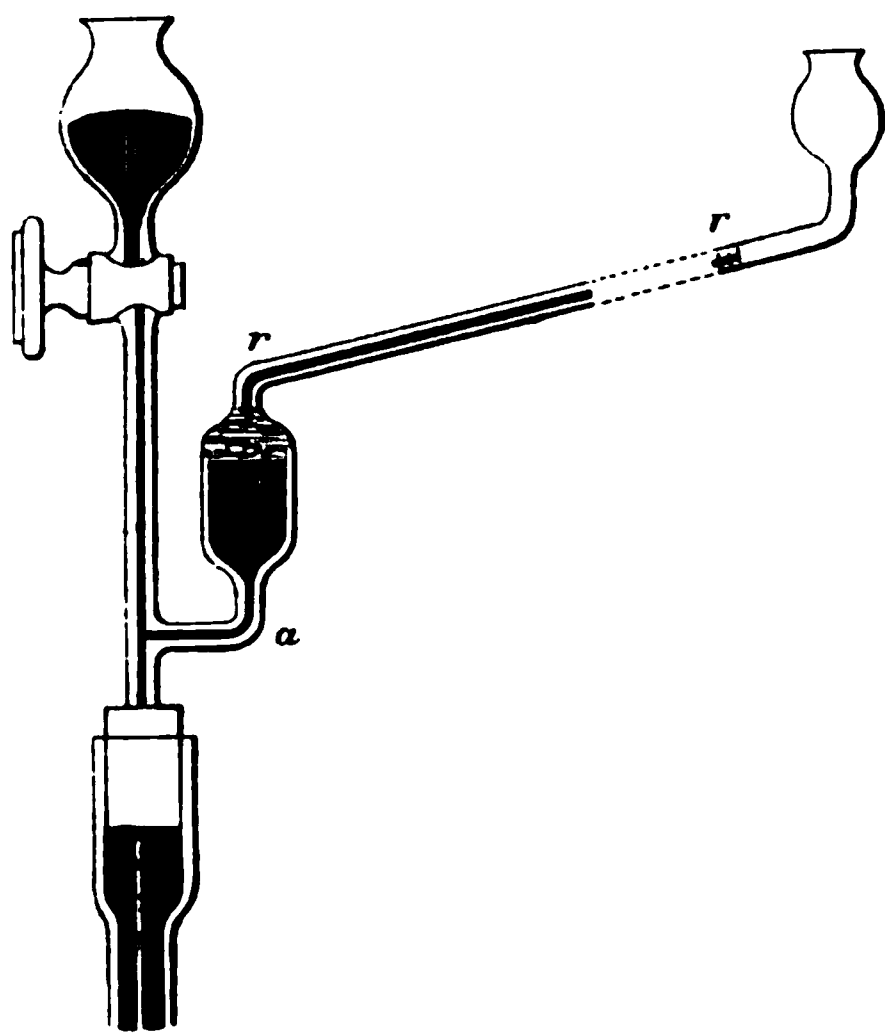


Fig. 150.

Das Kalorimeter ist gleich nach der Herrichtung nicht zu brauchen, vielmehr macht sich zunächst noch infolge der sich vollziehenden Temperaturlausgleichung eine starke Bewegung des Fadens geltend, die nach einem oder zwei Tagen gewöhnlich zwar nicht zum Stillstande kommt, aber regelmässig wird. Am günstigsten liegt der Fall, wenn eine langsame Volumvermehrung,

entsprechend einem Abschmelzen des Eises im Kalorimeter, eintritt. Man kann durch vorsichtigen Zusatz sehr kleiner Mengen eines Salzes zu dem Eiswasser, welches das Kalorimeter umgiebt, die Aussentemperatur zum Sinken bringen, bis die freiwillige Bewegung des Fadens praktisch gleich Null wird. Auf andere Weise hat man diese letzte Regelung in seiner Gewalt, wenn man den messenden Teil mittelst eines zweimal rechtwinklig gebogenen Zwischenstückes mit zwei drehbaren Schliffen nach oben und unten beweglich macht. Da der Schmelzpunkt des Eises durch Vermehrung des Druckes sinkt, durch Verminderung desselben sich hebt, so hat man die Möglichkeit, die Schmelztemperatur im Kalorimeter mit der seiner Hülle auszugleichen.

Die Berechnung der an das Kalorimeter abgegebenen Wärmemengen ist am einfachsten in dem Falle, dass man das eingesogene Quecksilber wägt: 1 cal. gleich 0.0154 ± 0.0001 g Quecksilber, oder $1 K = 1.54 \pm 0.01$ g¹⁾. Wendet man ein Skalenrohr an, so bestimmt man die Kalorie empirisch, indem man eine in ein dünnwandiges Kügelchen eingeschmolzene Wassermenge auf eine bekannte Temperatur vorwärmt, und im Kalorimeter sich abkühlen lässt.

Die Ausschläge im Kalorimeter erfolgen sehr langsam, so dass jeder Versuch eine bis zwei Stunden, unter Umständen auch längere Zeit, in Anspruch nimmt. Jedenfalls ist er so lange fortzuführen, bis das Kalorimeter sich wieder als in völlig stationärem Zustande befindlich erweist²⁾.

Elftes Kapitel.

Optische Messungen.

Brechungskoeffizienten. Allgemeines. Der Brechungskoeffizient ist das Verhältniss zwischen der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume und in dem fraglichen Stoff. Praktisch wird der Brechungskoeffizient stets in Verhältniss zu atmosphärischer Luft bestimmt, und ist mit 1.00029, dem Brechungskoeffizienten der letzteren gegen den leeren Raum, zu multiplizieren, um ihn auf den

¹⁾ Vergl. v. Zakrzewski, Wied. Ann. 47, 155 (1890).

²⁾ Über Einzelheiten: Dieterici, Wied. Ann. 33, 417 (1888), 37, 496 (1889) Mond, Ramsay und Shields, Zeitschr. physik. Ch. 25, 660 (1898).

absoluten Wert zu reduzieren. In den uns interessierenden Fällen wird diese Korrektur im allgemeinen nicht angebracht, da ihr Einfluss auf die zu ermittelnden Beziehungen verschwindend gering ist.

Zur Bestimmung des Brechungskoeffizienten dienen verschiedene Methoden. Hier kommen von ihnen nur die der Ablenkung, und die der totalen Reflexion in Betracht. Für die Methoden der ersten Gruppe dienen die Spektrometer von Meyerstein¹⁾ und Abbe, für die der zweiten die Refraktometer von Abbe und Pulfrich.

Das Spektrometer von Meyerstein besteht aus einem Teilkreise, an welchem zwei Fernrohre unabhängig beweglich sind, und um dessen Achse ein zum Tragen des Prismas bestimmtes verstellbares Tischchen gleichfalls drehbar ist. Die Berichtigung des Spektrometers umfasst (eine richtige oder korrigierte²⁾ Teilung vorausgesetzt) folgende Arbeiten.

Man richtet das Beobachtungsfernrohr gegen den Himmel und verschiebt die Okularlinse solange gegen das Fadenkreuz, bis dieses scharf sichtbar ist. Dann richtet man das Fernrohr auf einen recht scharf begrenzten, sehr entfernten Gegenstand, und stellt ihn durch Bewegen des ganzen Okularrohres genau ein, so dass Bild und Fadenkreuz sich nicht gegen einander verschieben, wenn man das Auge am Okular hin und her bewegt.

Das Fernrohr wird nun in eine Richtung mit dem Spaltrohr (Kollimator) gebracht, dessen Spalt erleuchtet wird. Man schiebt das Rohr, welches den Spalt trägt, aus oder ein, bis der Spalt vollkommen scharf im Beobachtungsfernrohr gesehen wird, und sich beim Bewegen des Auges nicht gegen das Fadenkreuz verschiebt. Dadurch sind beide Fernrohre auf Unendlich eingestellt. (Manche Instrumente werden von den Fabrikanten in diesem Zustande geliefert.)

Das Beobachtungsfernrohr wird nun mit einem Gauss'schen Okular versehen, welches dem Spektrometer beigegeben zu sein pflegt. Ein solches ist seitlich zwischen Okular und Fadenkreuz aufgeschnitten, und trägt in diesem Raume eine um 45° gegen die Fernrohrachse geneigte planparallele Glasplatte, welche zur Beleuchtung des Fadenkreuzes durch eine seitliche Lichtquelle dient. Im Notfall kann man sich ein Gauss'schen Okular dadurch improvisieren, dass man das Okular entfernt und an dessen Stelle ein kleines Glasplättchen (Objektträger) vor der Öffnung an der

¹⁾ Wesentlich verbessert von Lang.

²⁾ Vergl. Veley und Manley, *Drudes Ann.* 6, 575 (1901).

Fassung schräg mit Klebwachs anklebt. Man beobachtet das Fadenkreuz mittelst einer vor das Auge gehaltenen Lupe. Jetzt wird auf das Tischchen eine planparallele¹⁾ Glasplatte senkrecht gestellt oder mit Klebwachs angeklebt, und unter seitlicher Beleuchtung des Okulars das Spiegelbild des Fadenkreuzes aufgesucht. Es ist gut, hierbei das Zimmer zu verdunkeln. War die Stellung auf Unendlich gut, so erscheint das Bild des Fadenkreuzes scharf; es wird aber gegen das Fadenkreuz selbst gehoben oder gesenkt erscheinen. Man dreht das Tischchen mit der Platte um 180° und beobachtet die neue Lage des Bildes. Stimmt sie mit der früheren überein, so steht die planparallele Platte parallel der Drehungsachse; andernfalls ändert man die Stellung bis dies erreicht ist. Dann wird durch die Schraube, auf welcher das Fernrohr aufliegt, das Fadenkreuz mit seinem Spiegelbilde zur Deckung gebracht. Um sich von dem Gelingen der Berichtigung zu überzeugen, wiederholt man die Einstellung und beseitigt etwaige nachgebliebene Fehler. Hierdurch ist das Beobachtungsfernrohr senkrecht zur Drehachse des Instrumentes gestellt. Man spannt nun quer über die Mitte des Spaltes ein dünnes Haar und verstellt den Kollimator in der Vertikalebene, bis es genau an der Mitte des Fadenkreuzes des Beobachtungsrohres erscheint, wenn man dies auf den Spalt richtet.

Nun wird das Prisma auf das Tischchen gestellt. Mittelst der Stellschrauben an diesem ist die brechende Kante parallel zur Drehachse des Instruments zu richten. Dies ist erreicht, wenn das Spiegelbild des Spaltes mit der Quermarke in richtiger Lage am Fadenkreuz erscheint, und zwar für beide Flächen des Prismas. Man stellt zunächst das Fernrohr unter 90 bis 120° gegen das Spaltrohr, setzt das Prisma so auf, dass eine seiner Flächen parallel der Verbindungslinie zweier Stellschrauben am Tischchen ist, und das Bild des Spaltes in das Fernrohr spiegelt, und stellt mittelst dieser Schrauben den Querspalten des Spaltes auf das Fadenkreuz ein. Dann wird das Tischchen gedreht, bis die zweite Prismasfläche den Spalt in das Fernrohr spiegelt, und mittelst der dritten Schraube wiederum der Querspalten an das Fadenkreuz gebracht. Auch diese Einstellungen werden wiederholt. Hierdurch ist auch das Prisma berichtigt. Handelt es sich, wie bei der Untersuchung von Flüssigkeiten, um häufig wiederkehrende Benutzung desselben Hohl-Prismas, so sorgt man dafür, dass man dasselbe stets in gleicher Weise auf das Tischchen

¹⁾ Wenn die Platte nicht planparallel ist, so erscheinen die gespiegelten Bilder verzerrt oder gegeneinander verschoben. Man sucht sich etwa aus einem Vorrat Mikroskopobjektträger ein passendes aus.

setzen kann, um die Berichtigung nicht immer wiederholen zu müssen. Dazu dienen auf dem Tischchen befestigte Anschlagleisten, oder auch nur eingeritzte Linien.

Es handelt sich nunmehr um die Messung des brechenden Winkels ω und der Ablenkung δ . Ersteren erfährt man, wenn man das Fernrohr etwa rechtwinklig zum Spaltrohr stellt und das Tischchen mit dem Teilkreise dreht, bis man das Spiegelbild des Spaltes erst in der einen, sodann in der anderen Fläche am Fadenkreuz hat. Der gefundene Winkel ergänzt den brechenden Winkel ω zu 180° . Kann das Prisma nicht gedreht werden, so richtet man seine brechende Kante gegen das Spaltrohr, und sucht mit dem Fernrohr die Bilder des Spalts in beiden Flächen auf. Die erforderliche Drehung des Fernrohrs beträgt dann den doppelten brechenden Winkel.

Die Ablenkung δ wird gemessen, indem man durch das Prisma das Bild des mit einfarbigem Licht beleuchteten Spaltes beobachtet, und dann das Prisma etwas hin und her dreht. Bei einer Drehung wird sich das Bild der Einfallsggeraden nähern; man dreht in diesem Sinne weiter, indem man mit dem Fernrohr folgt, bis das Bild sich umgekehrt zu bewegen anfängt. Es ist nun leicht, unter schwachem Hin- und Herdrehen die Lage der kleinsten Ablenkung aufzusuchen; die Lage des Spaltbilds ist gegen kleine Drehungen des Prismas ziemlich unempfindlich. Die Drehung des Fernrohrs gegen die Nulllage (die man durch unmittelbare Einstellung des Fernrohrs auf den Spalt, ohne dazwischen befindliches Prisma, prüft und eventuell berichtigt) ist die Ablenkung δ . Der Brechungskoeffizient n für die verwendete Farbe ist dann

$$n = \frac{\sin \frac{1}{2} (\omega + \delta)}{\sin \frac{1}{2} \omega}$$

Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten benutzt man ein Hohlprisma, dessen Wände aus planparallelen Platten gebildet sind. Gewöhnlich sind die Platten, der leichteren Reinigung wegen, abnehmbar; dann muss der brechende Winkel jedesmal neu bestimmt werden. Es ist viel bequemer, die Platten anzukitten, um diese Neubestimmungen zu ersparen. Für alkoholische und ähnliche Flüssigkeiten dient Fischleim oder ein Wasserglaskitt; für wässrige Flüssigkeiten sehr dicker Asphaltlack, den man unter Erwärmen anwendet, Compoundmasse oder Schellackkitt. Der Prismakörper kann einfach aus einem weiten Glasrohr bestehen, dessen Enden

man schräg abschneidet und eben schleift (Fig. 151). Die Deckplatten müssen nach Seite 221 auf Planparallelismus geprüft werden.

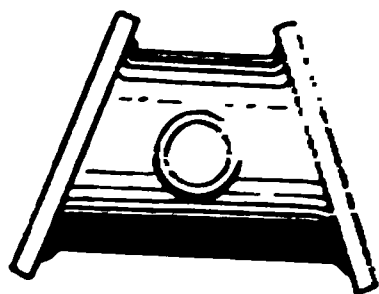


Fig. 151.

Der Brechungskoeffizient der Flüssigkeiten ist von der Temperatur häufig in hohem Masse abhängig. Man befestigt daher in der Öffnung des Prismas ein kleines Thermometer, erwärmt bei wässerigen Lösungen das Ganze etwas über die Temperatur, bei welcher die Messung stattfinden soll, und macht die Ablesung in dem Augenblick, wo das langsam fallende Thermometer den fraglichen Punkt erreicht hat. Noch besser ist es, die Ablesungen schon etwas früher zu beginnen und bis unterhalb des Punktes fortzusetzen, um den gesuchten Wert interpolieren zu können.

Bei Flüssigkeiten mit grossem Ausdehnungskoeffizienten ist wegen Schlierenbildung dieses Verfahren häufig nicht verwendbar. Man verfährt dann sicherer derart, dass man bei Zimmertemperatur beobachtet und den Brechungskoeffizienten bei der gewünschten Temperatur aus dem bei der Versuchstemperatur gefundenen nach der für kleine Temperaturintervalle gültigen Formel $\frac{n - 1}{d} = \frac{n_1 - 1}{d_1}$ berechnet. Die Änderung der Dichte (d) mit der Temperatur muss bekannt sein.

Nach dem Versuch sind die Reste der Flüssigkeit sorgfältig zu entfernen. Hat man reichlichen Vorrat, wie bei Salzlösungen, so spült man zweimal mit der neu zu untersuchenden Flüssigkeit aus, nachdem man vorher mit einer Pipette die Reste der vorigen herausgenommen hat. Muss man mit der Flüssigkeit sparen, so wäscht man bei wässerigen Flüssigkeiten zweimal mit Wasser, sonst zweimal mit Äther aus und bläst das Prisma trocken, bevor man neue Flüssigkeit einträgt.

Das Spektrometer von Abbe ist einfacher als das von Meyerstein, indem es nur ein einziges Fernrohr, welches gleichzeitig als Spalt- und als Beobachtungsrohr dient, besitzt. Zu diesem Zweck trägt dieses in der Brennebene seines Objektivs einen Spalt, der von einem rechtwinkligen Prisma bedeckt ist; das von aussen hereinfallende Licht geht durch das zu beobachtende Prisma, wird von dessen spiegelnder Hinterfläche reflektiert und kehrt in das Fernrohr zurück, wo das Spaltbild mit einem Faden zur Deckung gebracht wird. Die reflektierende Hinterfläche liegt dann senkrecht zu dem dort auftretenden Strahl, dieser kehrt in sich zurück und der Strahlengang ist der, wie er dem Minimum der Ablenkung in

einem Prisma von doppeltem brechendem Winkel entsprechen würde (Fig. 152). Man muss daher Prismen von 20° bis 30° anwenden, und hat den Vorteil, das Minimum nicht erst aufsuchen zu müssen, da der beabsichtigte Strahlengang notwendig vorhanden ist, wenn man das Spaltbild am Fadenkreuz hat.

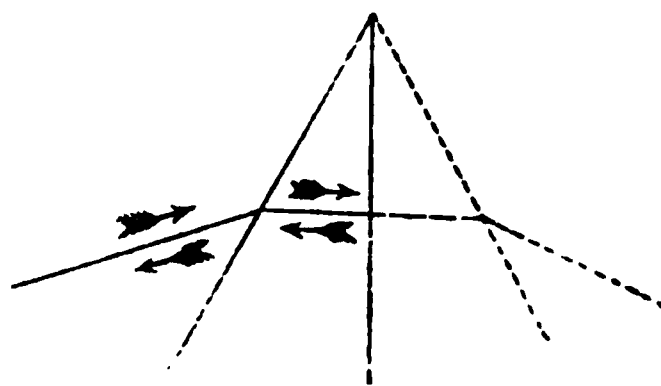


Fig. 152.

Die Berichtigung des Prismas ist sehr einfach. Nachdem das Fernrohr wie gewöhnlich senkrecht zur Drehungsachse gestellt ist, wird das Prisma an einem auf dem Tischchen befestigten, senkrecht stehenden und in seiner Ebene drehbaren Ring geklebt, wodurch die eine Fläche schon nahezu richtig liegt, und durch eine Stellschraube leicht völlig berichtigt werden kann. Die zweite Fläche wird dann durch blosses Drehen des Ringes in seiner Ebene berichtigt. Sind die Prismen zu schwer für diese Befestigungsart, was insbesondere für Flüssigkeitsprismen gilt, so werden sie auf ein Tischchen mit drei Stellschrauben gesetzt. Die Hinterfläche des Prismas wird zweckmässig durch Auflegen eines Stanniolblättchens, auf dem einige Tropfen Quecksilber verrieben sind, besser spiegelnd gemacht.

Das von Zeiss in Jena ausgeführte Abbesche Spektrometer¹⁾ gewährt eine Genauigkeit von einigen Sekunden; noch genauer kann mit Hülfe einer Mikrometerschraube mit geteiltem Kopf, welche die Feinstellung des Fernrohrs bewirkt, die Dispersion bestimmt werden.

Die Berechnung des Brechungskoeffizienten erfolgt nach der Formel

$$n = \frac{\sin(\omega + \delta)}{\sin \omega}$$

die sich unmittelbar aus der Betrachtung der Fig. 152 in Rücksicht auf die für das Minimum der Ablenkung geltende Formel ergibt.

Das Refraktometer von Pulfrich. Das zur Messung von Brechungskoeffizienten an Flüssigkeiten für physiko-chemische Zwecke am besten geeignete Instrument ist das von Pulfrich konstruierte Refraktometer für Chemiker²⁾. Es besteht aus einem recht-

¹⁾ Preis 800 Mark.

²⁾ Zu beziehen von M. Wolz in Bonn, Preis etwa 200 Mark. Derselbe Apparat mit vielen Verbesserungen wird von der Firma Zeiss in Jena unter dem Namen „Refraktometer nach Pulfrich (Neukonstruktion)“ geliefert. Preis von etwa 400 M. aufwärts.

winkligen Prisma (Fig. 153) von möglichst stark brechendem Glase und einem an einem Teilkreise beweglichen Fernrohr. Das Licht tritt

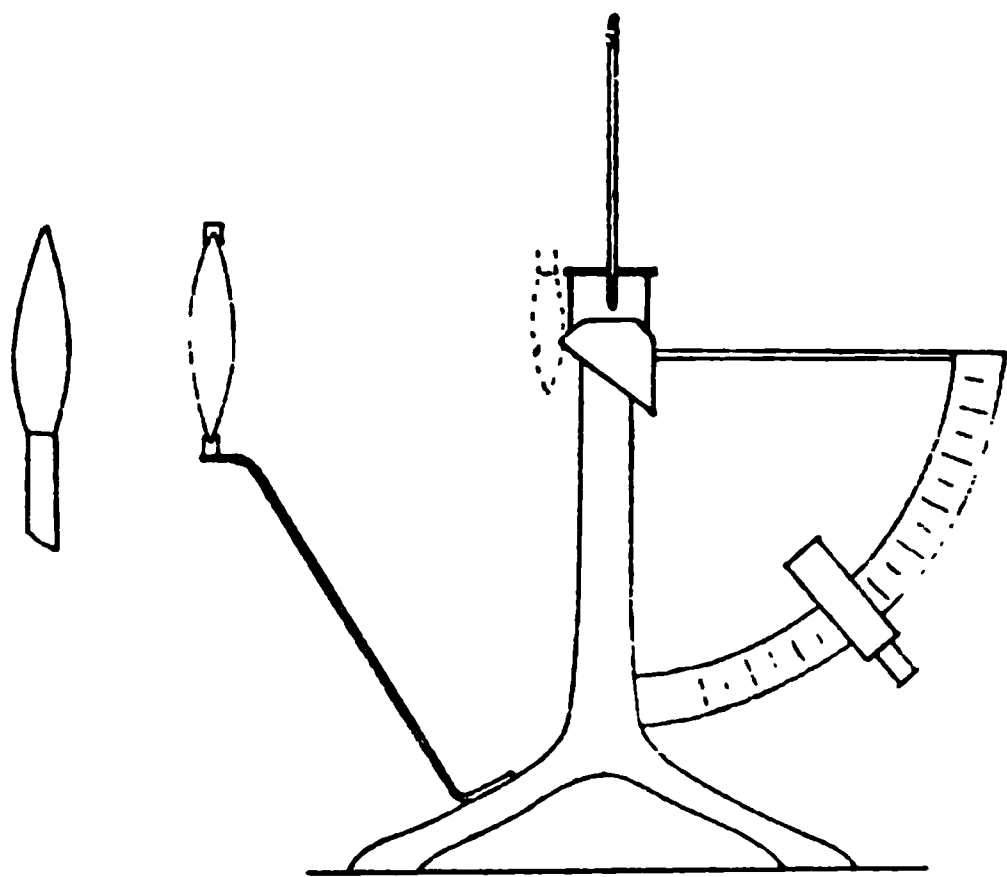


Fig. 153.

nahezu parallel mit der oberen horizontalen Prismenfläche ein; auf letztere ist ein kleiner Cylinder gekittet, welcher die zu untersuchende Flüssigkeit aufnimmt. Sieht man mit dem Fernrohr durch die andere Prismenfläche, so werden nur solche Strahlen aus der Flüssigkeit in das Prisma treten können, deren Austrittswinkel kleiner als der Winkel der totalen Reflexion ist, und man findet diesen, indem man das Fernrohr auf die Grenze zwischen hell und dunkel einstellt (Fig. 154). Bei Anwendung

von Blenden kann sich das helle Gebiet zu einem Streifen verengen. Ausschliesslich massgebend ist die rechte (obere) Grenze des hellen Gebietes.

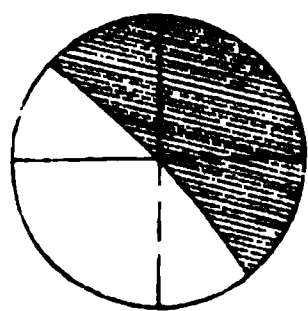


Fig. 154.

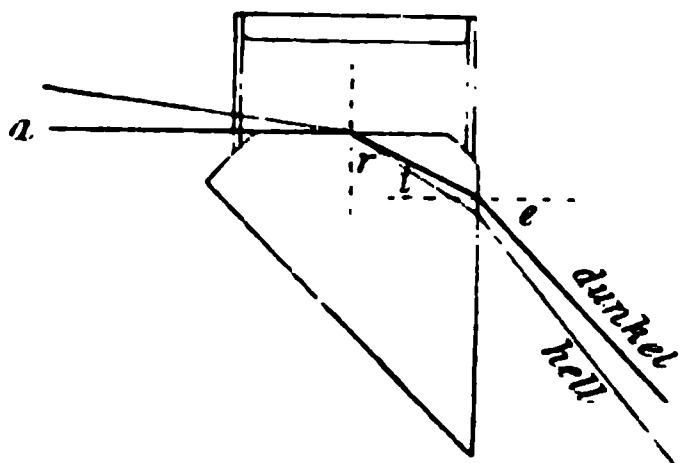


Fig. 155.

Die Berechnung des Brechungskoeffizienten

der Flüssigkeit ergibt sich folgendermassen.

Sei a der letzte Strahl, welcher noch aus der auf der Oberseite des Prisma befindlichen Flüssigkeit in dieses übertreten kann, so muss der Sinus des entsprechenden Winkels r gleich dem relativen Brechungskoeffizienten $\frac{N}{n}$ sein, wo n der Brechungskoeffizient

der Flüssigkeit, N der des Prismas ist. Wir haben also zunächst $\sin r = \frac{n}{N}$. Andererseits gilt für den Austritt des Strahles aus dem

Prisma in die Luft $\frac{\sin e}{\sin i} = N$. Nun ist $\sin r = \cos i$, da das Prisma ein rechtwinkliges ist. Es ist demnach $n = N \cos i = N \sqrt{1 - \sin^2 i}$,

und wenn man i durch den direkt gemessenen Winkel e mittelst der Gleichung $\sin i = \frac{\sin e}{N}$ ersetzt, $n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e}$, wonach der Brechungskoeffizient n berechnet wird. Je grösser also der Brechungskoeffizient der Lösung ist, um so kleiner ist der Winkel e . Zur Erleichterung des Gebrauches ist dem Apparat eine für das benutzte Glas und Natriumlicht berechnete Tabelle der Funktion $\sqrt{N^2 - \sin^2 e}$ für alle vorkommenden Werte von e bezogen auf Luft von Zimmertemperatur beigegeben.

Da zu jedem Apparat eine ausführliche Gebrauchsanweisung mit bezogen werden kann¹⁾, so sollen hier nur einige kurze Winke über die Aufstellung und Justierung des Apparates gegeben werden. Man kann mit dem Apparat im unverdunkelten Zimmer arbeiten, wenn man dafür sorgt, dass sich hinter der Natriumflamme ein schwarzer Schirm befindet. Die Natriumflamme wird so weit (etwa 20—30 cm) vom Apparat aufgestellt, dass dicht vor dem Flüssigkeitsbehälter ein reelles umgekehrtes Bild der Flamme entsteht, wovon man sich durch ein vorgehaltenes Stück Papier überzeugen kann. Indes kann ohne Schaden für die Schärfe der Einstellung die Natriumlampe näher an den Apparat gebracht werden, wodurch man häufig an Lichtstärke gewinnt. Der Kontrast zwischen Dunkel und Hell kann durch Abblenden falschen Lichtes wesentlich erhöht werden. Bei neueren Apparaten sind zu diesem Zweck ovale Blenden am Okular angebracht: man stellt zunächst mit voller Öffnung ein und sucht dann die geeignetste Stellung für die Blende. Man kann aber auch (wie dies bei der „Neukonstruktion“ gemacht wird) eine Blende (Ausschnitt in einem Stückchen schwarzer Pappe) vor das Objektiv des Fernrohrs oder vor den Flüssigkeitsbehälter bringen.

Zur Prüfung des Nullpunktes bedient man sich entweder des Gauss'schen Okulars (mit dem die neueren Apparate versehen sind) und stellt auf Koïncidenz des an der vertikalen Prismenfläche gespiegelten Fadenkreuzes mit dem direkt gesehenen ein: die Abweichung der Einstellung vom Nullpunkt wird bei allen Winkelablesungen als Korrektion angebracht; oder man beschickt das Gläschen mit reinem Wasser und liest den Winkel ab. Der Brechungskoeffizient von Wasser gegen Luft beträgt bei 20° für die Natriumlinie 1.33294. Die Änderung pro Grad beträgt zwischen 15° und 20° rund 8 Einheiten, zwischen 20° und 25° 9 Einheiten der letzten Dezimale. Vergl. Schütt, Zeitschr. physik.

¹⁾ Vergl. Zeitschr. physik. Chem. 18, 294 (1895).

Chem. 5, 357 (1890). Man sucht in der Tabelle den Winkel, welcher dem berechneten Brechungskoeffizienten des Wassers entspricht und vergleicht ihn mit dem gefundenen Wert. Der Unterschied wird (mit dem richtigen Vorzeichen) allen Winkelablesungen hinzugefügt. Die Rechtwinkligkeit des Prismas zu prüfen, sofern es aus der Zeiss'schen Werkstatt stammt, hat keinen Zweck.

Wenn der Cylinder, was häufig geschieht, sich vom Prisma abgelöst hat und wieder angekittet werden muss, so hat man Sorge zu tragen, dass an der Eintrittsstelle des streifenden Lichtes die Kante, in welcher die obere kreisförmige Planfläche an die matte Kugelhaube grenzt, völlig frei vom Kitt bleibt, da von der Sauberkeit dieser Kante die Schärfe der Grenzlinie, auf die man einstellt, abhängig ist. Als Kitt kann auch für wässrige Lösungen Fischleim dienen, da es sich nur um kurzdauernde Berührung mit der wässrigen Lösung handelt. Während der Beobachtung ist der Cylinder mit einem Stopfen verschlossen, welcher ein Thermometer trägt. Die Berücksichtigung der Temperatur erfolgt, wie S. 224 angegeben, und zwar ist hier das rechnerische Verfahren besonders ratsam. Bei den neueren Apparaten ist ein Mantel vorgesehen, durch welchen Wasser von der gewünschten Temperatur fliesst, sodass das Refraktometer auch bei höheren Temperaturen verwendet werden kann. Den konstant temperierten Wasserstrom erhält man dadurch, dass man Wasserleitungswasser durch ein langes zur Spirale aufgewundenes Bleirohr, das in einem Thermostaten liegt, passieren lässt. Vergl. Brühl, Ber. 24, 286.

Die Genauigkeit beträgt bei älteren Apparaten etwa fünf Einheiten, bei neueren — dank der mikrometrischen Ablesevorrichtung — etwa eine Einheit der fünften Dezimale.

Nach der Beobachtung wird das Gläschen mittelst einer kleinen Pipette von der Flüssigkeit befreit, mit Wasser resp. Äther zweimal ausgespült und mit altem reinen Leinen oder mit satiniertem Fliesspapier (Josefpapier) trocken getupft. Gewöhnliches Filtrierpapier ist hierzu nicht geeignet, da es leicht Fäserchen hinterlässt, welche die Schärfe der Trennungslinie stören. Hat man grössere Mengen der Versuchsflüssigkeiten so spült man zweimal mit der neuen Flüssigkeit nach.

Das Pulfrich'sche Refraktometer kann auch zur Bestimmung von Brechungskoeffizienten fester Körper benutzt werden, wenn diese isotrop sind; ebenso zur Messung des ordentlichen Koeffizienten einachsiger Körper, und zwar erfordert die Bestimmung keine grösseren Stücke, sondern wird an gepulvertem Material ausgeführt

(Le Blanc, Ztsch. f. ph. Ch. 10, 433). Das Verfahren besteht darin, dass man in dem Cylinder des Refraktometers aus zwei Flüssigkeiten von sehr verschiedenen Brechungskoeffizienten (Bromnaphtalin und Aceton) ein Gemenge erzeugt, dessen Brechungskoeffizient dem des festen Körpers nahezu gleich ist, und dann das Pulver des letzteren in die Flüssigkeit bringt. Die Grenze erscheint im Fernrohr im allgemeinen verwaschen; ist aber der Brechungskoeffizient der Flüssigkeit grösser, als der des festen Körpers, so zeigt sich an der Grenze zwischen Hell und Dunkel noch ein sehr heller Streifen, während bei kleinerem Brechungskoeffizienten der Flüssigkeit die Grenze nur verwaschen erscheint. Man fügt nach Bedarf eine oder die andere Flüssigkeit hinzu, bis die Grenze vollkommen scharf ist. Der aus dem entsprechenden Winkel berechnete Brechungskoeffizient ist dann gleichzeitig der der Flüssigkeit und des festen Körpers. Die Bestimmung lässt sich auf einige Einheiten der fünften Dezimale genau machen.

Ähnlich sind die Erscheinungen bei einachsigen Krystallen, doch sind die Unterschiede zwischen Hell und Dunkel weniger deutlich.

Das Refraktometer von Abbe. Der Apparat beruht gleichfalls auf totaler Reflexion, die an einer dünnen, zwischen zwei Prismen von grösserem Brechungskoeffizienten gebrachten Flüssigkeitsschicht erfolgt. Man neigt das Instrument beim Gebrauch so, dass die nach Abnahme des einen Prismas freiliegende Fläche horizontal liegt, bringt einen Tropfen der Flüssigkeit darauf, setzt das zweite Prisma auf, und richtet das Fernrohr mit den Prismen nun soweit auf, dass das von dem Beleuchtungsspiegel reflektierte Licht annähernd in seine optische Achse fällt. Die Einstellung erfolgt auf die Grenze zwischen Hell und Dunkel; die Dispersion kann durch den im grösseren Instrument vorhandenen Kompensator beseitigt und angenähert gemessen werden. Der Brechungskoeffizient wird unmittelbar an der Teilung abgelesen.

Das Instrument¹⁾ hat den Vorzug, sehr wenig Flüssigkeit zu erfordern. Die Teilung ergiebt die dritte Dezimale unmittelbar, die vierte lässt sich auf zwei Einheiten schätzen, die Genauigkeit steht also der des Pulfrich'schen Refraktometers nach. Auch hat es den Nachteil, dass man über die Temperatur der Flüssigkeit im Zweifel bleibt. Um diesen Übelstand zu heben ist neuerdings eine Heizeinrichtung²⁾ konstruiert worden, welche bestimmte

¹⁾ Preis 260 M. bei Zeiss, Jena.

²⁾ Preis des Refraktometers mit Heizeinrichtung 300 M.

Temperaturen mittelst eines Mantels, durch welchen Wasser strömt, herstellen lässt.

Differenz-Refraktometer. Bei der Untersuchung von Lösungen kommt es viel mehr darauf an, die relativ kleinen Unterschiede zwischen dem Brechungskoeffizienten des Lösungsmittels und dem der Lösungen genau zu messen, als den absoluten Wert des ganzen Brechungskoeffizienten zu erfahren. Es ist schon 1886 darauf hingewiesen worden¹⁾, dass man diesen Zweck am besten durch Gegeneinanderschaltung von zwei gleichen Hohlprismen erreicht, von denen eines das reine Lösungsmittel, das andere die Lösung enthält: die Ablenkungen kompensieren sich dann gegenseitig zum grossen Teil und es kommt nur der Unterschied der Brechungskoeffizienten zur Wirkung²⁾. Auch hat die Temperatur hier nur einen Einfluss zweiter Ordnung, da etwaige Änderungen beide Teile gleichzeitig treffen. In neuerer Zeit ist der Gedanke sehr glücklich ausgeführt worden, indem in der Werkstatt von Zeiss in Jena ein Differenz-Refraktometer³⁾ konstruiert worden ist, welches aus zwei Prismenpaaren besteht; die Beobachtung geschieht durch Autokollimation an einer Okularskala und ist auf einige Einheiten der fünften Dezimale genau.

Ein Nachteil der älteren Form des Instrumentes ist, dass die zu untersuchende Flüssigkeit mit Messing in Berührung kommt, wodurch die Anwendung vieler Lösungen ausgeschlossen ist. Gegenwärtig wird das Doppelhohlprisma aus Glas hergestellt.

Auch beim neueren Refraktometer nach Pulfrich ist eine Vorrichtung zu Differenzbestimmungen angebracht. Sie besteht in einem durch eine Scheidewand von dunklem Glas geteiltem Flüssigkeitsgefäss, in dessen einen Abteilung die Lösung kommt, während die andere mit dem reinen Lösungsmittel beschickt wird. Durch Blenden kann die eine oder die andere Hälfte des Strahlenbündels abgeblendet werden. Die erforderliche Natriumflamme muss sehr breit sein. Einfacher ist es, zwei getrennte Flammen zu nehmen.

Verwendung des Brechungskoeffizienten zu analytisch-chemischen Zwecken. Wegen der Bequemlichkeit, mit der der Brechungskoeffizient mit dem Pulfrichschen Apparat bestimmt werden kann, dient er häufig zur Ermittlung der unbekannten Zusammensetzung eines binären Flüssigkeitsgemisches.

¹⁾ Ostwald, Lehrb. Allgem. Chem. II. 767. 1. Aufl.

²⁾ Vergl. auch Hallwachs, Wied. Ann. 68, 1 (1899).

³⁾ Preis 240 M.

Man verfährt so, dass man eine Reihe von Flüssigkeitsgemengen synthetisch darstellt, den Brechungskoeffizienten misst, die Abweichungen von der linearen Beziehung zur Zusammensetzung in Koordinatenpapier einträgt und nach Seite 14 durch eine kontinuierliche Kurve verbindet. Als Abscisse dient der molekularprozentische oder gewichtsprozentische Gehalt des Gemenges an der einen Komponente. Vergl. z. B. Zawidsky, Zeitschr. physik. Chem. 35, 138 (1900).

Licht von bestimmter Wellenlänge. Am meisten wird als monochromatisches Licht die Natriumflamme angewendet. Wo es sich um mässige Stärken handelt, wird es mittelst eines Bunsenbrenners hergestellt, in welchem Chlornatrium verdampft. Das Kochsalz muss vor der Anwendung auf Rotglut erhitzt werden, weil es sonst infolge der eingeschlossenen Mutterlauge zerspringt. Man verwendet aus diesem Grunde häufig an Stelle des Chlorids das Nitrat, Karbonat, Phosphat oder Hydroxyd. Die Salze werden in ein Körbchen von Platindraht gebracht, welches im vorderen Rande der Flamme, und zwar in deren unterem Teile angebracht ist. Gewöhnlich ist der Brenner mit einem Schlot aus Eisenblech umgeben, welcher an der hellsten Stelle der Flamme eine Öffnung besitzt. Eine Einrichtung, die meist nicht vorhanden, aber sehr zweckmässig ist, besteht in der Anbringung eines Zündflämmchens, welches ermöglicht, dass man zwischen den Beobachtungen die Hauptflamme ausdrehen, und unmittelbar vor der Beobachtung durch einfache Drehung des Hahnes wieder in Thätigkeit setzen kann. Man erspart dadurch nicht nur Gas, sondern beugt auch erfolgreich der sehr unbequemen Luftverschlechterung durch das verdampfende Chlornatrium vor. Bei sehr andauerndem Gebrauch der Flamme wird man sie allerdings am zweckmässigsten in einem Abzug unterbringen.

An Stelle des Platindrahtkörbchens kann man mit Vorteil eine durchlochte Scheibe aus dünnem Asbestpapier verwenden (Reed)¹⁾. Das Loch muss so gross sein, dass der äussere Mantel der Flamme den Rand des Loches bespült; das Loch wird mittelst eines passenden Korkbohrers hergestellt; es ist gut, wenn der Rand nicht glatt, sondern faserig ist. Um den Rand des Loches wird das Natrium Salz (Nitrat eignet sich besonders gut) aufgestreut, welches schmilzt, sich kapillar in das Asbestpapier hineinzieht und verdampft. Die Asbestpapierscheibe liegt auf einer mit grösserem Loch versehenen

¹⁾ Pulfrich, Zeitschr. Instrum 18, 52.

Asbestpappenplatte auf, die von drei Drähten getragen wird; diese sind an einer Hülse befestigt, die auf dem Brennerrohr sitzt (Fig. 156). Bei Verwendung eines Teclu-Brenners erhält man sehr intensive Beleuchtung.

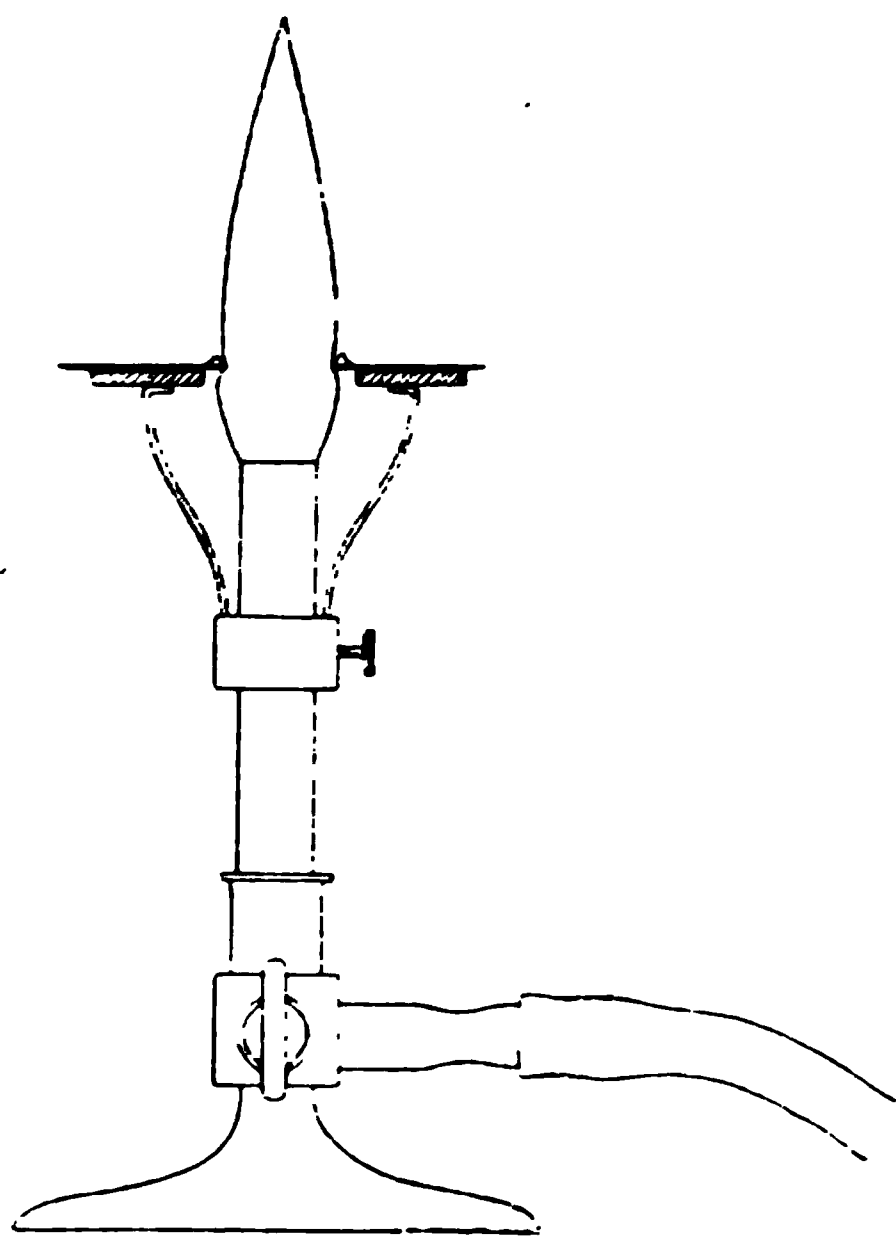


Fig. 156.

Handelt es sich um erheblichere Lichtstärken, so kann man zunächst an Stelle des Chlornatriums nach dem Vorschlage Fleischls das leichter flüchtige Bromnatrium anwenden, welches allerdings wegen der Bromdämpfe nur im Abzug verwendet werden kann. Dasselbe gilt für das Chlorat, mit welchem man ausserordentlich intensive, wenn auch nur kurzdauernde Färbungen erhält. Für noch grössere Lichtstärken wendet du Bois¹⁾ das Knallgasgebläse an, welches auf Stifte gerichtet wird, die aus Natriumbikarbonat, Natriumbromid und Traganth in 0.40 cm Durchmesser gebildet werden. Sie verdampfen ziemlich schnell, 1 bis 2 cm pro Minute; es muss daher eine Triebvorrichtung vorhanden sein, um sie regel-

mässig vorzuschieben. Beckmann²⁾ zerstäubt eine Natriumsalzlösung in der Nähe der Flamme und erhält sehr intensive Flammen³⁾. Über „Reinigung“ des Natriumlichtes: Landolt, Das optische Drehungsvermögen (2. Aufl. Braunschweig 1898).

Rotes und grünes Licht von einer Wellenlänge erhält man auf gleiche Weise mit Lithium-, resp. Thalliumsalzen. Letztere sind giftig und sollen nur unter dem Abzuge gebraucht werden.

Endlich gewährt das Spektrum des verdünnten Wasserstoffs unter dem Einfluss elektrischer Entladungen eine gute rote und grüne Linie; die zwei violetten Linien sind oft sehr lichtschwach.

¹⁾ Zeitschr. f. Inst. 12, 165 (1891).

²⁾ Zeitschr. physik. Chem. 35, 340 (1900).

³⁾ Vergl. auch Pringsheim, Wied. Ann. 45, 426 (1892); Stscheglayew, Zeitschr. physik. Chem. 39, 111 (1901).

Es ist zweckmässig, Röhren zu wählen, welche der Länge nach (nicht wie gewöhnlich der Quere nach) benutzt werden können, da sie ein sehr viel helleres Licht geben (Fig. 157).

Auf das sehr intensive Quecksilberspektrum der Aronsschen Vakuum-Bogenlampe sei hier nur kurz hingewiesen¹⁾.

Die Wellenlängen dieser Lichtarten in Luft sind in Milliontel-Millimetern:

<i>Li</i>	670.8
<i>H</i> (rot)	656.3
<i>Na</i>	589.6 und 589.0
<i>Tl</i>	535.0
<i>H</i> (grün)	486.1
<i>H</i> (violett)	434.0
<i>H</i> (violett)	410.2.

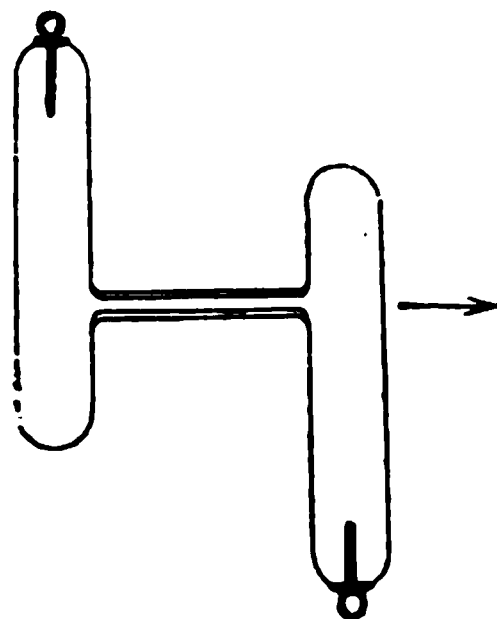


Fig. 157.

Die Refraktionskonstanten. Um aus den Brechungskoeffizienten einen mit der chemischen Natur des Objekts in Beziehung stehenden Ausdruck zu bilden, benutzt man zwei Formeln

$$R^1 = (n - 1) \varphi \qquad R^2 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \varphi$$

In beiden Formeln bedeutet φ das Molekularvolum, oder den Quotienten $\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}$; der erste Ausdruck rührt von Gladstone und Dale, resp. Landolt her, der zweite von Lorenz und Lorentz. Beide Grössen sind von der Temperatur einigermaßen, aber nicht ganz unabhängig. Die Werte R^1 und R^2 nennt man auch die Molekularrefraktion.

Für Gemische gilt nahezu das additive Schema:

$$(n_1 - 1) v_1 + (n_2 - 1) v_2 + \dots = (N - 1) V$$

$$\text{resp. } \frac{(n_1 - 1) p_1}{d_1} + \frac{(n_2 - 1) p_2}{d_2} + \dots = \frac{(N - 1) 100}{D}$$

und

$$\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} v_1 + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} v_2 + \dots = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} V,$$

$$\text{resp. } \frac{(n_1^2 - 1) p_1}{(n_1^2 + 2) d_1} + \frac{(n_2^2 - 1) p_2}{(n_2^2 + 2) d_2} + \dots = \frac{(N^2 - 1) \cdot 100}{(N^2 + 2) \cdot D}$$

wo v_1, v_2, \dots ; n_1, n_2, \dots ; p_1, p_2, \dots ; d_1, d_2, \dots die Volume,

¹⁾ Lummer, Zeitschr. Instrum. 21, 201 (1901).

Brechungskoeffizienten, Gewichtsprocente und Dichten der Gemenganteile, V , N , 100 und D die entsprechenden Werte des Gemenges sind.

Auch für chemische Verbindungen gilt vielfach eine gleiche Formel

$$m_1 r_1 + m_2 r_2 + m_3 r_3 + \dots = R$$

wo r_1, r_2, \dots die nach Analogie der Molekularrefractionen gebildeten Atomrefractionen, m_1, m_2, \dots die Anzahl Verbindungsgewichte im Molekulargewicht sind; doch sind die Molekularrefractionen noch einigermaßen von der Konstitution abhängig, deren Einfluss durch additive Glieder berücksichtigt wird. Für Natriumlicht gelten folgende, nach der R^2 -Formel von Conrady¹⁾ berechneten Werte:

Kohlenstoff, alleinstehend	2.592
Kohlenstoff, verbunden	2.501
Wasserstoff	1.051
Hydroxylsauerstoff	1.521
Äthersauerstoff	1.683
Carbonylsauerstoff	2.287
Doppelbindung zweier Kohlenstoffatome	1.707
Chlor	5.998
Brom	8.927
Jod	14.12

Auch für gelöste Stoffe lässt sich annähernd eine Molekularrefraction nach der Mischungsformel berechnen. Am bequemsten drückt man die Zusammensetzung der untersuchten Lösung durch eine Molekularformel von der Gestalt $A + nL$ (z. B. $NaCl + 8.3 H^2 O$) aus, wo A den gelösten Körper, L das Lösungsmittel darstellt. Man ermittelt die Dichte, und findet durch Division derselben in das Molekulargewicht der Lösung deren Molekularvolum φ , mit dessen Hilfe man R für die Lösung berechnet. Zieht man hiervon die n -fache Molekularrefraction des Lösungsmittels ab (welche durch besondere Messungen zu bestimmen ist), so ergibt sich als Rest die Molekularrefraction des gelösten Körpers.

Die Methode führt für Nichtelektrolyte zu leidlich genauen Zahlen; Elektrolyte zeigen grosse und regelmässige Abweichungen. Vergl. Le Blanc und Rohland, Zeitschr. physik. Chem. 19, 261 (1896).

Dispersion. Mit Hülfe des Refraktometers nach Pulfrich

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 3, 210 (1889), Brühl, daselbst 7, 191 (1891) und spätere Arbeiten.

(Neukonstruktion) kann auch die Dispersion bestimmt werden. Über die Beziehung der Dispersion zu chemischen Fragen siehe bei Brühl, Zeitschr. physik. Chem. 7, 140 (1891).

Spektralbeobachtungen¹⁾. Annähernde Bestimmungen von Wellenlängen im Spektrum führt man mit Hilfe des Spektralapparates von Bunsen und Kirchhoff aus, welcher aus einem Kollimator, in dessen Hauptbrennpunkt ein Spalt angebracht ist, einem auf Unendlich eingestellten Beobachtungsfernrohr und einem Prisma besteht. Diese drei Stücke sind so angeordnet, dass der mittlere Teil des Spektrums, gelb bis grün, sich im Minimum der Ablenkung befindet. Meist ist noch ein drittes, kleines Fernrohr vorhanden, in dessen Brennpunkt eine Teilung angebracht ist, und welches man so stellt, dass ein Spiegelbild der Teilung von der dem Beobachtungsrohr zunächst gelegenen Fläche des Primas in das Gesichtsfeld geworfen wird; man sorgt dafür, dass eine leicht aufzufindende Linie, z. B. die Natriumlinie, mit einem bestimmten Teilstrich der Skala zusammenfällt und liest die zu messenden Linien in Bezug auf jene Skala ab.

Um diese Ablesungen auf Wellenlängen zu reduzieren, bestimmt man die Lagen der S. 233 verzeichneten Linien an der Skala, trägt auf Koordinatenpapier als Abscissen die Skalenteile, als Ordinaten die Wellenlängen (minus 400, um Papier zu sparen) auf und verbindet die erhaltenen Punkte durch eine stetige Kurve, welche für alle zwischenliegenden Skalenteile die Wellenlängen abzulesen gestattet.

Soll eine möglichst grosse Genauigkeit erreicht werden, so erzeugt man mittelst eines Reflexionsprismas, das vor dem Spalt angebracht ist, ein Sonnenspektrum neben dem zu untersuchenden und bestimmt die Beziehung der fraglichen Linie auf die nächst benachbarten Sonnenlinien mittelst eines Okularmikrometers, worauf man mit Hilfe der Tafeln des Sonnenspektrums die Wellenlänge interpolieren kann.

Für unsere Zwecke kommen derartige Messungen noch kaum in Betracht, da die Lehre von den Spektralerscheinungen eben erst beginnt, aus der beschreibenden Stufe in die rationelle überzutreten.

Scharfe, helle Linien kommen fast nur bei glühenden Gasen und Dämpfen vor, scharfe Absorptionslinien gleichfalls fast ausschliesslich bei gasförmigen Stoffen. Flüssige und gelöste Stoffe

¹⁾ Über alle die Spektralanalyse betreffenden Fragen findet man ausführliche Angaben in dem vortrefflichen „Handbuch der Spektroskopie“ von Kayser (Leipzig, Hirzel, 1900), von dem vorläufig erst Bd. I erschienen ist.

geben fast ausnahmslos breite Absorptionsbänder, deren Ausdehnung von der optischen Dicke (Konzentration mal Schichtdicke) abhängt, und welche daher nur annähernd in ihrer Lage bestimmt werden können. Man muss daher in solchen Fällen jedesmal Angaben über Konzentration und Schichtdicke hinzufügen, um das Beobachtete genügend zu charakterisieren.

Erzeugung der Spektre. In der Leuchtgasflamme nach Seite 231 geben nur verhältnismässig wenige Stoffe, insbesondere die Verbindungen der Alkalimetalle nebst Thallium, sowie die von Baryum, Strontium, Calcium und Kupfer Spektre; die letzteren gehören z. T. den Verbindungen der Metalle an.

Für andere Elemente bedarf man höherer Temperaturen, die man mittelst der Knallgas- (resp. Leuchtgas-Sauerstoff)-Flamme, des Lichtbogens oder endlich mittelst des elektrischen Funkens erhält.

In die Knallgasflamme werden die Stoffe nach Hartley am einfachsten derart hineingebracht, dass man sie fein gepulvert in ein Stückchen Filtrierpapier rollt und dieses in der Masse in die Knallgasflamme schiebt, als der Stoff verdampft.

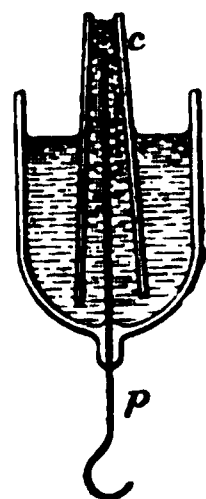
Für Bogenlicht benutzt man Kohlen, welche in der Achse ausgebohrt sind, und mit einem eingestampften „Dochte“, welcher die zu untersuchende Substanz enthält, gefüllt sind. Man erhält so äusserst lichtstarke Spektre. Die Dochkohle dient als positive Elektrode, als negative kann eine gewöhnliche Kohle benutzt werden. Man blendet die Kohlen ab und benutzt nur das vom eigentlichen Bogen ausgehende Licht. Das Spektrum enthält zahlreiche „Kohlenbanden“, auf die Rücksicht zu nehmen ist.

Zur Erzeugung des elektrischen Funkens dient ein kräftiger Induktionsapparat, dessen Funken man zwischen Elektroden von dem fraglichen Metall überspringen lässt, wenn dieses zugänglich ist. Verfügt man nur über Lösungen, so benutzt man nach Bunsens Angabe ¹⁾ Kohleelektroden, die man aus käuflicher Zeichenkohle herstellt, indem man aus den durch längeres Weissglühen leitend gemachten Stäbchen kleine Kegel mittelst eines Bleistiftspitzers formt, diese durch Auskochen in Flusssäure, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure von Verunreinigungen befreit und mit den fraglichen Lösungen tränkt. Diese Kegel werden mittelst einer in der Basis befindlichen Bohrung auf die als Elektroden dienenden zugeschärften Platindrähte gesetzt. Um den Spalt gegen die verspritzten Teilchen zu schützen, wird er mit einem dünnen Glimmer-

¹⁾ Pogg. Ann. 155, 250 (1875).

oder Glasblättchen bedeckt; man kann auch die Funkenstrecke aus etwas grösserer Entfernung mittelst einer Linse auf den Spalt projizieren (s. w. u.).

Statt der Kohlespitzen kann man Elektroden von Platin benutzen, von denen eine mit der Flüssigkeit umgeben ist. Dies wird erreicht, wenn man über den Platindraht eine etwas weitere und längere Kapillare schiebt und dieser die Flüssigkeit zuführt; jeder Funke zerstäubt dann etwas von der Lösung und erzeugt das Spektrum. Die untere Elektrode kann dann in der Gestalt Fig. 158 hergestellt werden; p ist ein starker, in ein fingerhutgrosses Glasgefäss eingeschmolzener Platindraht, c eine etwas kegelförmige Kapillare (durch Ausziehen aus einem weiteren Rohre herstellbar), welche leicht über den Platindraht geschoben und gegebenenfalls ausgewechselt werden kann.



Hartley empfiehlt Elektroden aus Graphit, die in Fig. 158. ähnlicher Weise angeordnet werden, nur dass man das kapillare Ansteigen durch einige in der Oberfläche angebrachte Rinnen bewirkt. Die Elektroden sind meisselförmig zugeschärft und werden so gestellt, dass die Schneiden in die optische Achse des Spektroskops fallen; dann bleibt der Funke immer im Gesichtsfelde.

Bei allen Funkenspektren treten zahlreiche Luftlinien auf, die berücksichtigt werden müssen. Dadurch, dass man parallel zum Funken einen Kondensator (Leydner-Flasche) anbringt, eventuell in die Zuleitung zur Funkenstrecke eine Selbstinduktion (Elektromagnet) einschaltet, werden die Luftlinien geschwächt, die Metalllinien verstärkt. Der Funke wird kürzer aber heller; das Spektrum nähert sich in seinem Aussehen dem Bogenspektrum.

Gase werden unter geringem Druck untersucht. Der Charakter des Spektrums ist vom Druck abhängig. Die geeignetste Form des Entladungsrohres ist Fig. 157 abgebildet. Die Elektroden brauchen nicht eingeschmolzen zu sein, sondern können aussen die beiden Rohrenden umgeben, doch ist dann das Leuchten ceteris paribus schwächer, als mit inneren Elektroden.

Für Absorptionsspektralanalyse ist das Auerlicht als Lichtquelle sehr geeignet. Für sehr undurchsichtige Lösungen nimmt man Nernstlicht.

Spalt. Stellung der Lichtquelle zum Apparat. Die Schneiden des Spaltes müssen sehr sorgfältig behandelt werden. Von Zeit zu Zeit werden sie abgestäubt, da Staubteilchen bei

engem Spalt als dunkle Querlinien im Spektrum erscheinen. Brauchbare Spalte kann man sich durch Ziehen feiner Linien in versilbertes oder berusstes Glas herstellen. Um eine angenäherte Schätzung der Intensität der einzelnen Linien zu ermöglichen, ist es manchmal gut, einen keilförmigen Spalt zu verwenden. Man kann dann aus der Länge der Linien auf ihre Intensität schliessen.

Wenn die Lichtquelle (wie bei Flammen) viel grösser ist als der Spalt, wird die Helligkeit des Spektrums durch Einschalten einer Kondensatorlinse nicht erhöht. Die Lichtquelle kann ohne Änderung der Spektrumhelligkeit so weit vom Spalt fortgeschoben werden, bis das von der Lichtquelle durch den Spalt kommende Licht noch eben die Kollimatorlinse vollständig deckt. Wegen der Durchsichtigkeit der Flamme sorgt man dafür, dass der gefärbte Teil der Flamme in der Richtung zum Spalt eine möglichst grosse Dicke hat; aus dem gleichen Grunde erhöhen Spiegel, die hinter die Flamme gebracht werden, die Helligkeit des Spektrums.

Man erhält in allen diesen Fällen das gemischte Spektrum aller Flammenteile. Wenn man die Teile einzeln untersuchen will, ferner, wenn die Lichtquelle sehr klein ist (z. B. Funken), so verwendet man eine Kondensatorlinse, mittelst deren man den gewünschten Flammenteil, resp. den Funken auf den Spalt projiziert.

Spektrophotographie. In vielen Fällen insbesondere bei Absorptionsspektren sind photographische Aufnahmen von Wert, da sie einen allgemeinen Vergleich des Charakters mehrerer Spektren ermöglichen und bequeme Anhaltspunkte über ihre Gleichheit oder Verschiedenheit ermöglichen. Aus einer derartigen Arbeit sei folgendes über die Technik solcher Aufnahmen mitgeteilt¹⁾.

Die Herstellung möglichst vergleichbarer photographischer Aufnahmen wurde folgendermassen ausgeführt. An das Objektivbrett einer soliden photographischen Kamera wurde ein horizontales Brettchen geschraubt, welches das Prisma sowie das aus einem Spektrometer entnommene Spaltrohr nebst Sammellinse trug; das Spektrum wurde mittelst der Hinterlinse eines Aplanats von Suter, deren Brennweite 40 cm betrug, auf die Mattscheibe der Kamera geworfen, wo es mittelst der Sonnenlinien scharf eingestellt werden konnte. Das Prisma war ein mit Monobromnaphtalin²⁾ gefülltes Hohlprisma von 60° brechendem Winkel und gab ein Spektrum von bedeutender Ausdehnung.

1) Zeitschr. physik. Chem. 9, 579 (1892).

2) B. Walter, Wied. Ann. 42, 51 (1891).

Um die einzelnen Spektren in vollkommen entsprechender Lage untereinander zu erhalten, war an dem hinteren Rahmen der Kamera ein senkrecht stehendes Brett angebracht, welches durch angeschraubte Leisten eine senkrechte Führung der Kassette ermöglichte. In diesem Brett befand sich ein horizontaler Ausschnitt von 1 cm Breite und 8 cm Länge, welcher das Spektrum begrenzte. Die Kassette (von der gebräuchlichen Form für 9×12 Platten) war an der Seite mit einer aufgeschraubten Messingleiste versehen, in welcher sich zehn Löcher in je 1 cm Entfernung befanden; mittelst einer kegelförmig zugespitzten Schraube, welche durch eine der senkrechten Führungsleisten geführt war und in je eines der Löcher eintrat, konnten die erforderlichen, um je einen Centimeter von einander entfernten Stellungen der Kassette hinreichend genau eingestellt werden. Um der Brauchbarkeit dieser Vorrichtung sicher zu sein, wurde bei vielen Aufnahmen ein Faden über den Ausschnitt gezogen, der mittelst einer Natriumflamme auf die Stelle der *D*-Linie gebracht wurde. Diese künstliche *D*-Linie zeichnet sich auf den Bildern als feiner dunkler Strich ab und gestattet einen sehr scharfen Vergleich der Spektren; die Richtigkeit ihrer Lage wurde häufig kontrolliert.

Als Lichtquelle ist Zirkonglühllicht und Kalklicht wegen der grossen Intensitätsänderungen nicht zu empfehlen; weit konstanter ist Auerlicht; sehr geeignet scheint auch Nernstlicht zu sein.

Sollen die Beobachtungen weiter ins Ultraviolett hineinreichen, so muss man Quarzlinsen und -prismen¹⁾ anwenden. Man wendet einfache Quarzlinsen an und muss deshalb die Platte sehr geneigt gegen die Achse des photographischen Objektivs stellen (Winkel zwischen Platte und Achse ca. 30°). Das Prisma wird für die brechbarste Linie in das Minimum der Ablenkung gestellt; die günstigste Lage der Platte wird durch wiederholte Aufnahmen ermittelt. Sehr erleichtert wird die Einstellung durch eine Scheibe von fluoreszierendem Uranglas.

Die Reduktion auf Wellenlängen wird mit Hilfe eines bekannten Metallfunkenpektrums ausgeführt. Kadmium, Zink etc. liefern gut bekannte, sehr linienreiche Spektren. Eder wendet eine Legierung von Zink, Kadmium und Blei an; Hartley lässt den Funken zwischen Kadmium-Blei einerseits, Kadmium-Zinn andererseits überspringen, wodurch das Zählen der Linien erleichtert wird, da die Kadmiumlinien über das Spektrum reichen, die Zinn und Bleilinen

¹⁾ Zu beziehen u. a. von B. Halle, Steglitz-Berlin.

dagegen viel kürzer sind. Über die absoluten Werte der Wellenlängen siehe u. a. Hartley und Adeney, Phil. Trans. **175**, 63 (1884). Zur Orientierung kann das in Fig. 159 dargestellte Funkenspektrum des Kadmiums dienen. Die Zeichnung ist hergestellt nach einem von Herrn Dr. V. Schumann freundlichst zur Ver-

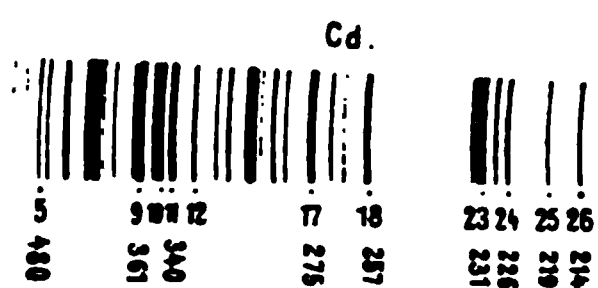


Fig. 159.

fügung gestellten Originalnegativ auf gewöhnlichen Bromsilberplatten. Die obere Zahlenreihe giebt die Nummern der Linien, die untere die Wellenlänge in Milliontel-Millimeter.

Für blau, violett und ultraviolett genügen gewöhnliche Bromsilbergelatineplatten. Wird im sichtbaren Teil des Spektrums photographiert, so wendet man ortochromatische Platten an (fabriziert von Schleussner, Perutz, Lumière, Cadet u. anderen; zu beziehen durch jede photographische Handlung). Über Rezepte zum „Sensibilieren“ siehe Hübl, Phot. Rund. **13**, 170 (1899), Miethe, Zeitschr. angew. Chem. **1900**, 1199, Lehmann, Drudes Ann. **5**, 633 (1901) (für Ultrarot). Über Technik der Spektrophotographie vgl. Schumann, daselbst **5**, 349 (1901), Leiss, Zeitschr. Instrum. **18**, 325 (1898); hier mehrere Spektrumreproduktionen; Pauer, Wied. Ann. **61**, 363 (1897), Drossbach, Ber. **35**, 91 (1902).

Da die Beleuchtungsdauer bei genügend schmalem Spalt bis zu zehn Minuten betragen kann und häufig zehn Spektra mit gleicher Belichtungsdauer untereinander auf dieselbe Platte photographiert werden, so ist das genaue Einhalten der Zeiten eine anstrengende Arbeit, die man sich auf folgende Weise erleichtern kann.

Von einer gewöhnlichen Weckeruhr wird der Stundenzeiger entfernt; der Minutenzeiger wird mit einem Platindraht versehen, ein zweiter wird am Zifferblatt befestigt. Von einer elektrischen Batterie nebst Glocke wird der Strom einerseits zu einem federnden Kontakt, der sich an die Achse des Minutenzeigers lehnt, andererseits zum festen Platinkontakt geleitet: wenn der Platindraht des Minutenzeigers diesen berührt, ertönt die Glocke. Indem jedesmal der Zeiger um die beabsichtigte Zahl der Minuten vom festen Kontakt zurückgedreht wird, giebt die Glocke nach Ablauf dieser Zeit ihr Zeichen und erspart die Mühe inzwischen auf die Zeit acht zu haben. Die genaue Zeitbestimmung wird mittelst eines Chronoskops mit grossem Sekundenzeiger ausgeführt, indem die Signaluhr ihr Zeichen 15 bis 20 Sekunden vor dem eigentlichen Termin giebt.

Photographische Aufnahmen. Auch abgesehen von Spektrumaufnahmen hat der Physiko-Chemiker häufig Anlass, von der photographischen Technik Gebrauch zu machen, und soll deshalb nicht versäumen, sie sich gelegentlich anzueignen. Als Kamera ist für den gewöhnlichen Gebrauch eine Balgkamera mit etwa 80 cm langem Auszug von fester Bauart zu wählen; das Format sei nicht kleiner als 13×18 cm; kleinere Platten lassen sich mit Einlagen benutzen. Als Objektiv ist ein Aplanat oder ein anastigmatisches Objektiv am geeignetsten, da sie keine Verzeichnung geben; man wähle die Brennweite so, dass der Kameraauszug etwas mehr als die doppelte Länge der Brennweite hat; dann kann man Aufnahmen bis Lebensgrösse machen und auch für bestimmte Zwecke, wo es auf lange Brennweiten ankommt, die Hinterlinse des Aplanats allein benutzen. Kommen Aufnahmen aus grosser Nähe vor, z. B. Vergrösserungen, so ist ein „Weitwinkel“ von kurzer Brennweite anzuwenden.

Eine der Hauptbedingungen des Gelingens photographischer Aufnahmen ist die, dass die Platte keine Spur fremdes Licht bekommt. Tageslicht ist in dieser Hinsicht viel gefährlicher als künstliches. Besitzt man keine genügend dicht schliessende Dunkelkammer, so entwickelt man am Abend.

Eine der besten Dunkelkammerbeleuchtungen (abgesehen von Lampen mit Massivrubingläsern) besteht aus einer beliebigen Lichtquelle (sehr bequem sind Glühlampen) die mit einem Gehäuse aus rotem „Cherry“-Stoff (in photographischen Handlungen käuflich) umgeben ist. Häufig genügt eine Lage nicht, man nimmt dann eine Lage gelben oder roten Stoffs hinzu. Die beste Prüfung der Brauchbarkeit der Dunkelkammerbeleuchtung führt man derart aus, dass man eine unbelichtete Platte zur Hälfte mit schwarzem Papier, das zum Einpacken der Platten dient, bedeckt und ca. 10–20 Minuten an der Stelle des Tisches liegen lässt, wo später gearbeitet werden soll; nach dem Entwickeln darf sich nur ein kaum merklicher Unterschied zwischen beiden Plattenhälften zeigen.

Die Platten erhält man fertig im Handel; sie werden bei rotem Licht in der Dunkelkammer ausgepackt, sorgfältig abgestäubt, und in die Kassetten gelegt. Die empfindliche Seite erkennt man an ihrer matten Oberfläche. Orthochromatische Platten vertragen auch das rote Dunkelkammerlicht nicht. Sie müssen in fast vollständiger Finsternis behandelt werden. Die Schichtseite erkennt man am Ton, den sie beim Beklopfen mit dem Fingernagel giebt. Das Berühren der Schicht mit dem Finger verursacht Flecken.

Die Einstellung erfolgt mittelst der Mattscheibe an der Kamera, nötigenfalls unter Benutzung einer Lupe. Ist sie sehr scharf zu bewerkstelligen, so nimmt man eine durchsichtige Scheibe mit einzelnen feinen Linien, die mit einem Diamant herzustellen sind, und verstellt, bis bei der Beobachtung mit der Lupe Bild und Linien gleichzeitig scharf erscheinen. Von wesentlichem Nutzen ist eine Millimeterteilung am Laufbrett der Kamera. Hat man einmal für ein bestimmtes Objektiv die Einstellungen ermittelt, welche verschiedenen Entfernungen des Gegenstandes entsprechen, so genügt eine ganz rohe Messung der Gegenstandsweite, um die Einstellung der Kamera an der Teilung mit aller Schärfe ohne die mühsame Beobachtung des Bildes auf der Mattscheibe auszuführen. Für diese ein für allemal herzustellende Tabelle benutzt man ein möglichst gut einzustellendes Objekt (schwarze Linien auf durchscheinendem, von hinten beleuchtetem Papier) und die grösste Blende des Objektivs. Ist der Gegenstand näher als 5 bis 10 Brennweiten, so ist das Verfahren nicht mehr praktisch.

Bei der Aufnahme von Gegenständen, die nicht in einer Ebene liegen, sowie bei allen, die möglichst grosse Schärfe erfordern, sind kleine Blenden zu benutzen. Die Belichtungszeiten wachsen umgekehrt proportional dem Quadrat der Blendendurchmesser.

Bei der Aufnahme hat man acht zu geben, dass die Kamera und der Gegenstand keine Erschütterungen erfahren. Sind die Lichtverhältnisse, etwa in schlecht beleuchteten Innenräumen, so ungünstig, dass während der erforderlichen längeren Dauer Verschiebungen zu befürchten sind, so kann man sich häufig sehr gut mit Magnesium-Blitzlicht helfen, indem man Magnesiumpulver in eine grosse Flamme bläst. Mit 0.1 g Magnesium erhält man bei einer Blende, deren Durchmesser $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{12}$ der Brennweite des Objektivs beträgt, in kleineren Räumen genügendes Licht, wonach man die anderen Verhältnisse leicht abschätzen kann. Man achte darauf, dass das aufzunehmende Objekt hinreichende Helligkeitsabstufungen aufweist.

Die Entwicklung des belichteten Negativs erfolgt gleichfalls bei rotem Licht. Am geeignetsten für den Anfänger ist der sog. Stendentwickler¹⁾, der zwar sehr langsam wirkt, deshalb aber ziemlich grosse Belichtungsfehler ausgleicht. Brauchbare Rezepte für Stendentwickler sind z. B. 5 g Metol, 40 g Natriumsulfit kryst., 1.2 g Kaliumkarbonat, 0.2 g Kaliumbromid werden in 1000 g Wasser

¹⁾ Vergl. Hübl, Die Entwicklung der photographischen Bromsilbergelatineplatte bei zweifelhaft richtiger Exposition (Halle bei Knapp, 2. Aufl. 1902).

gelöst; ferner das viel billigere: Man verdünnt den käuflichen Entwickler „Rodinal“ im Verhältniss 1 : 300 bis 1 : 1000 mit Wasser oder einer ca. 5 % Natriumsulfitlösung und setzt auf je 100 ccm 5 Tropfen einer 10 % Kaliumbromidlösung zu.

Hat man eine einzige Platte zu entwickeln so giesst man eine ausreichende Menge des Entwicklers (für eine 13×18 Platte mindestens 150 ccm) in eine flache Schale (emaillierte Eisenschalen sind sehr zweckmässig), hebt diese so auf, dass die Flüssigkeit sich an einer Schmalseite sammelt, legt die Platte mit der matten Seite nach oben in die Schale und bringt diese plötzlich in die horizontale Lage zurück, so dass die Flüssigkeit sich in einem Strome über die Platte ergiesst. Dann wird die Schale noch einigemal hin und her bewegt (wobei man die Platte möglichst gegen das Licht schützt), mit einem undurchsichtigen Deckel (einem Stück Pappe oder sauberer Hartgummi) bedeckt, und einige Zeit sich selbst überlassen. Bei richtiger Belichtung erscheint das Bild je nach der Temperatur in etwa 10 Minuten; man lässt es so lange im Entwickler, bis die schwärzesten Stellen an der Rückseite der Platten zu erkennen sind, oder bis die weiss gebliebenen unbelichteten Ränder der Platte sich zu färben beginnen, wozu 30 Minuten bis 2 oder 3 Stunden erforderlich. Je länger man entwickelt, um so kontrastreicher wird im allgemeinen das Negativ.

Hat man viele Platten zu entwickeln, so bedient man sich prismatischer Flüssigkeitsgefässe aus Zinkblech oder paraffinierter Pappe in denen die Platten in Rähmchen aus Messing oder Zinkblech hängen (Fig. 160).

Die aus dem Entwickler genommene Platte kommt in eine mit Natriumsulfit versetzte angesäuerte Lösung von Natriumthiosulfat, in welcher das nicht reduzierte Bromsilber gelöst wird. Die betr. Lösung stellt man sich am einfachsten durch Lösung der käuflichen Fixiersalzpatronen (Natriumthiosulfat und Natriumpyrosulfit) in Wasser her oder nach dem Recepte: 30 g Natriumthiosulfat kryst. 6 ccm „saure Sulfitlauge“ 100 ccm Wasser.

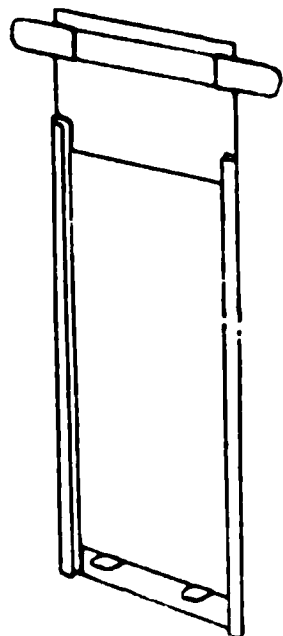


Fig. 160.

Nach ca. 10 Minuten langem Verweilen lässt die Platte von der Rückseite betrachtet keine weisse Schicht von ungelöstem Bromsilber mehr erkennen. Man lässt sie aber mindestens noch 5 bis 10 Minuten länger in der Lösung, und wäscht sie dann in oft gewechseltem, besser fliessendem Wasser mindestens eine Stunde, worauf sie zum Trocknen aufgestellt wird.

Benutzt man Standgefässe und Rähmchen zum Entwickeln so kann das Fixieren und Auswaschen in ähnlichen Standgefässen vorgenommen werden, ohne dass die Platten aus den Rähmchen herausgenommen und mit den Fingern berührt zu werden brauchen.

Etwaige Messungen am Bilde werde ausschliesslich am Negativ ausgeführt, dessen Schicht alle die verschiedenen Operationen ohne jede messbare Verzerrung übersteht.

Zur Herstellung positiver Bilder benutzt man das im Handel fertig vorkommende lichtempfindliche Celloidinpapier, welches hinter dem Negativ in einem Kopierrahmen so lange belichtet wird, bis das Bild ziemlich viel kräftiger geworden ist, als es später bleiben soll. Nach der Belichtung wird es in ein Ton-Fixierbad (gleichfalls käuflich zu haben) gebracht, wo es zuerst gelb wird, und dann langsam durch braun in violett übergeht. Man unterbricht die Einwirkung, bevor das letzte Stadium erreicht ist, und wäscht das Bild eine bis zwei Stunden in fliessendem Wasser aus. Solche Bilder sind indessen, namentlich bei der Herstellung durch Unerfahrene, sehr dem Vergilben ausgesetzt. Sehr viel dauerhafter und noch bequemer in der Handhabung sind die „Entwicklungspapiere“, die Bromsilber enthalten. Sie werden nach kurzer Belichtung unter dem Negativ (eventuell mit Lampenlicht) durch verdünntes „Rodinal“ bei gelbem Licht entwickelt, darauf wie Bromsilberplatten fixiert und ausgewaschen.

Damit Papierbilder beim Auswaschen nicht zusammenkleben, wodurch Flecken entstehen, benutzt man Rahmen aus Draht, die

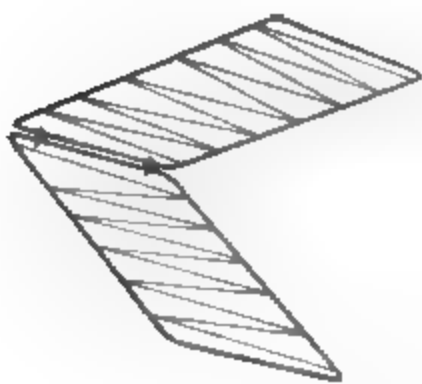


Fig. 161.

weitmaschig mit gewöhnlichen Baumwollnähfäden umwickelt sind. Damit die Fäden nicht rutschen, bestreicht man das Drahtgestell mit Kautschuklösung oder versieht es mit eingefeilten Kerben. Je zwei dieser Rähmchen werden an dem einen Ende durch Drahtcharniere drehbar befestigt, so dass sie sich in Buchform aufklappen lassen (Fig. 161). Das fixierte und getonte Bild kommt zwischen die beiden Rahmen, die zugeklappt und

durch einen Gummiring festgehalten werden. Die Rähmchen werden senkrecht in das Wassergefäss hineingestellt.

Zum Zweck des Aufziehens werden die Ränder einige Millimeter weit mit einem guten Klebemittel (Fischleim)¹⁾ bestrichen,

¹⁾ „Norin“ in Tuben (Wünsche, Leipzig) ist sehr bequem im Gebrauch.

so lange das Bild noch feucht ist; dann legt man es sauber auf die Unterlage, legt ein weisses Blatt Saugpappe darauf und drückt an. Schliesslich lässt man das Ganze in einer Presse, oder mit Gewichten beschwert trocknen.

Manche Negative geben kein gutes Bild und müssen verbessert werden. Ist das Negativ zu undurchsichtig, sodass die Kopierdauer zu gross ist, so schwächt man es ab. Hierzu dient eine verdünnte Fixiernatronlösung, welcher man kleine Mengen einer Lösung von rotem Blutlaugensalz zusetzt (bis 1 $\frac{0}{10}$). Es löst sich dann unter Reduktion dieses zu Ferrocyankalium das Silber des Bildes langsam auf; man unterbricht den Vorgang im richtigen Augenblick. Die Arbeit geschieht bei Tageslicht. Nach dem Abschwächen erfolgt sorgfältiges Waschen.

Sind die Kontraste zu gering¹⁾, oder ist die Platte zu kurze Zeit entwickelt, so wird sie verstärkt. Ein bequemer Verstärker für zu dünn geratene Platten ist eine Lösung von Kaliumquecksilberjodid, die man herstellt, indem man zu einer gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid so lange Jodkaliumlösung zufügt, bis sich der Niederschlag von Jodquecksilber fast völlig gelöst hat; das Ganze wird mit dem 10- bis 20fachen Volum Wasser verdünnt. Die gut gewaschenen Bilder färben sich in dieser Lösung grünlichgrau (von Quecksilberjodür) und nehmen bedeutend an Kraft zu. Hernach werden sie wieder gut gewaschen.

Negative die beim Entwickeln von Anfang an in der Aufsicht gleichmässig grau erscheinen, werden nur so lange entwickelt bis alle Einzelheiten erschienen sind, und später nach dem Fixieren und Auswaschen verstärkt. Dünne, verschleierte Negative können durch partielles Abschwächen und darauf folgendes Verstärken sehr verbessert werden.

Sind die durchsichtigen Stellen der Platte im durchfallenden Licht gelb (Gelbschleier), so legt man die Platte in verdünnte Salzsäure und wäscht darauf gut aus. Liegt rot-grüner Schleier vor (rot in der Durchsicht, grün in der Aufsicht), so badet man das Negativ in einem angesäuerten Gemenge von Ferrichlorid- und Kaliumbromidlösung, bis die Platte ganz weiss wird. Nach tüchtigem Waschen wird die Platte (bei Tageslicht) von neuem entwickelt und hierauf tüchtig gewaschen.

Zu genauerer Kenntnis der Einzelheiten bei der photographischen Technik sei auf die entsprechenden Anleitungen verwiesen, die

¹⁾ In solchen Fällen ist auch das „Rembrandt“-Celloidinpapier sehr zu empfehlen.

in grosser Zahl erschienen sind, und von denen nur Pizzighelli, E. Vogel, David und Scolik, Schmidt, sowie Keyserling (Anleitung zur wissenschaftlichen Photographie) genannt werden sollen.

Kolorimetrie. Wenn zwei Lösungen desselben färbenden Stoffes diesen in verschiedener Konzentration enthalten, so zeigen zwei Schichten, deren Dicken sich umgekehrt wie die Konzentrationen verhalten, gleiche Färbung. Man kann darauf eine Methode optischer Analyse gründen, indem man im Vergleich mit einer Lösung von bekannter Konzentration und Schichtdicke die Dicke der Schicht unbekannter Konzentration so lange verändert, bis die Färbung beider gleich geworden ist. Sind c_0 und c die Konzentrationen, d_0 und d die Schichtdicken, so gilt

$$c_0 d_0 = c d \text{ und daher } c = c_0 \frac{d_0}{d}.$$

Der Apparat, mittelst dessen solche Vergleiche meist ausgeführt werden, besteht wesentlich aus zwei Cylindern mit völlig ebenem

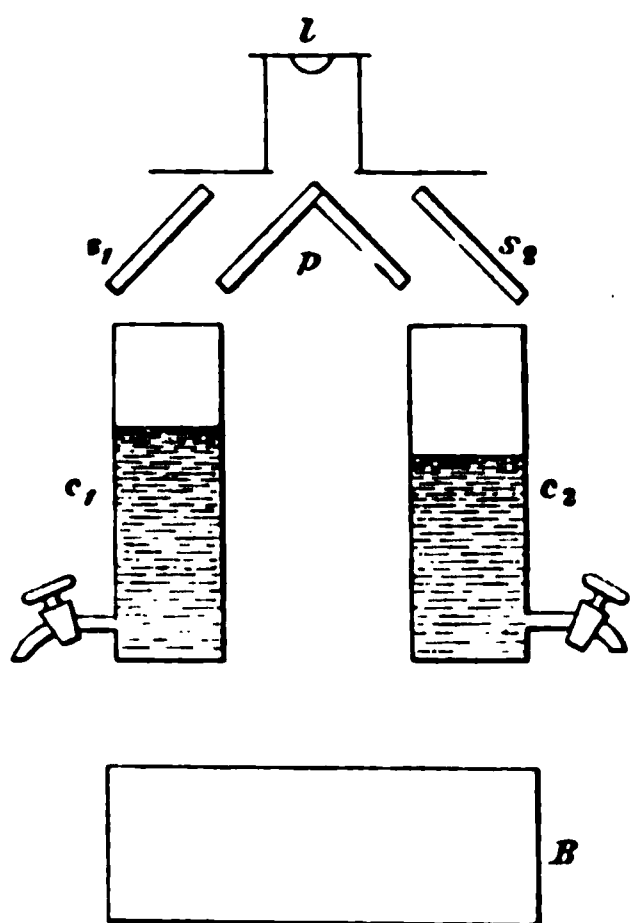


Fig. 162.

Boden und seitlichem Tubus mit Hahn; an der Cylinderwand ist eine Teilung, Millimeter oder Doppelmillimeter angebracht, deren Nullpunkt vom Boden beginnt. Der eine Cylinder wird mit der Normalflüssigkeit bis zum Teilstrich 100 gefüllt, worauf in dem anderen die Höhe der Untersuchungsflüssigkeit so lange geändert wird, bis beiderseits in der Längsdurchsicht Farbgleichheit eingetreten ist.

Da das Auge für Intensitätsunterschiede des Lichtes wenig empfindlich ist, hat man dafür zu sorgen, dass die zu vergleichenden Farbfelder ohne Rand an einander grenzen. Bei den gebräuchlichen Kolorimetern ist diese Bedingung nur unvollkommen erfüllt. Sie enthalten

über den beiden Masscylindern zwei unter 45° geneigte Spiegel S_1 und S_2 und ein aus zwei Spiegeln zusammengesetztes rechtwinkeliges Prisma p ; vor die Lupe l wird das Auge gehalten, während der schräge Beleuchtungsspiegel B Licht nach oben wirft. Das Gesichtsfeld ist durch den Rand des einen der beiden Spiegel, aus welchen das Prisma p zusammengesetzt ist, unterbrochen, und ein scharfer Vergleich ist nicht gut ausführbar.

Man kommt sehr viel weiter, wenn man das Spiegelprisma p durch ein solches aus Michglas ersetzt, welches an der oberen Kante besonders sorgfältig geschliffen ist, und welches nicht in poliertem, sondern fein mattierte Zustand benutzt wird. Die Felder grenzen dann völlig scharf an einander und das Verschwinden der Grenze ist ein sehr gutes Kennzeichen der Ausgleichung.

Eine noch bessere Grenze erhält man durch Verwendung eines Spiegels, dessen Belag zum

Teil entfernt ist¹⁾. Fig. 163 zeigt das Schema des Apparates, sowie den Strahlengang: von dem zum Auge näheren Spiegel ist ein Teil des Belages abgekratzt, so dass man durch das Glas hindurch den zweiten Spiegel sehen kann. Der Beleuchtungsspiegel besteht aus einer Milchglasscheibe, über die eine Mattglasscheibe (mattierte Seite nach oben) gedeckt ist. Das Beobachtungsrohr besteht aus einem

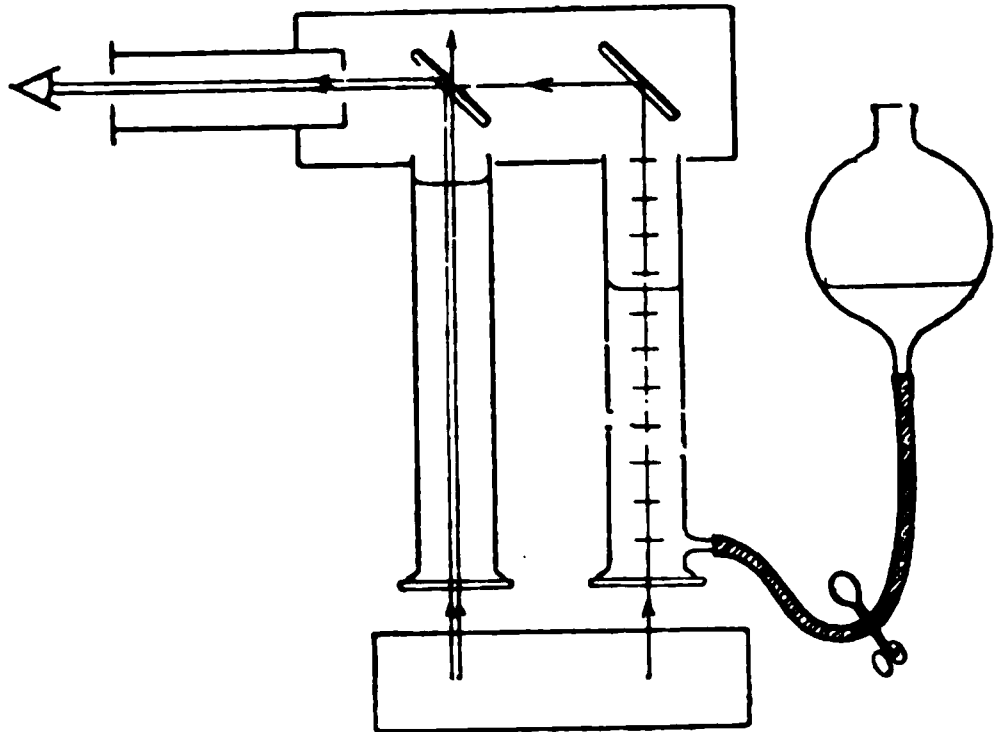


Fig. 163.

engen, innen geschwärzten Rohr, oder einem weiteren, das aber an beiden Enden Blenden hat, sodass das von der Innenwand des Cylinders reflektierte Licht nicht ins Auge gelangen kann. Die Entfernung vom Auge bis zum zerkratzten Spiegel soll gleich der deutlichen Sehweite sein. Alle Flüssigkeiten und Spiegel müssen sorgfältig staubfrei sein.

Der Strahlengang im obigen Apparat ist nicht ganz symmetrisch, da der eine Strahl erstens einen längeren Weg zu durchlaufen, ferner aber auch die Glasschicht eines Spiegels zu durchsetzen hat. Die Korrektur wird empirisch bestimmt, indem man in beide Cylinder dieselbe Flüssigkeit giesst und auf gleiche Helligkeit einstellt.

Bei der Benutzung des Kolorimeters ist es nicht zweckmässig, die Einstellung in der üblichen Weise durch Zugiessen und Ablassen aus dem Hahn zu bewerkstelligen. Am besten verbindet man den Stutzen des einen Rohres mit einem Gummischlauch und einem hoch und niedrig zu stellenden Trichter, schiebt einen Quetschhahn

¹⁾ Donnan, Zeitschr. physik. Chem. 19, 465 (1896).

auf den Schlauch und stellt abwechselnd unter Zufluss und Abfluss ein, indem man, den Quetschhahn in der Hand, das Gesichtsfeld beobachtet und im Augenblicke, wo die Trennungslinie verschwindet, den Hahn schliesst. (Vergl. Fig. 163).

Das Zimmer ist bei der Beobachtung mindestens halbdunkel zu halten; auch die Beleuchtungslampe ist zuzudecken. Je weniger das Auge anderweit in Anspruch genommen wird, um so sicherer sind die Einstellungen.

Die Genauigkeit der Einstellung ist zu sehr von der Farbe der Lösung der absoluten Helligkeit und der individuellen Beschaffenheit des Auges abhängig, als dass bestimmte Zahlen angegeben werden könnten. Unter günstigen Umständen kann der mittlere Fehler der Einzelbestimmung 0.2 % betragen.

Die Genauigkeit der Einstellung kann durch Einschaltung passender farbiger Schirme wesentlich vergrößert werden, weil man dann Intensitätsverschiedenheiten durch Farbunterschiede unterstützt. Man erreicht dies einfach durch das Anbringen farbiger Schirme am Okularrohr. Hat man z. B. zwei blaue Flüssigkeiten zu vergleichen, so schaltet man einen gelben Schirm von solcher Farbe ein, dass ein möglichst neutrales Grün entsteht. Ist auf der veränderlichen Seite die Schicht zu dünn, so erscheint diese nicht nur heller, sondern mehr gelbgrün, ist sie zu dick, dunkler und mehr blaugrün. Ähnliches erreicht man mit einem rothen Schirm, der ein neutrales Violett erzeugt. Man kann für jede farbige Lösung, die zu untersuchen ist, einen oder einige besonders geeignete Schirme aufsuchen; da meist grössere Reihen mit Lösungen von der gleichen Farbe auszuführen sind, lohnt sich einige Sorgfalt in dieser Richtung durch eine erhebliche Erleichterung der Messungen.

Die farbigen Schirme stellt man sich aus Gelatineblättchen her, die entsprechend gefärbt sind. Man lässt farblose Gelatine einige Stunden in kaltem Wasser quellen, giesst das nicht aufgenommene Wasser ab, schmilzt im Wasserbade und setzt passende, wasserlösliche Farbstoffe zu. Dann werden Spiegelplatten mit einer Lösung von Wachs in Äther abgerieben, horizontal gestellt, und mit der gefärbten Gelatine, der man vorteilhaft ein wenig Glycerin zusetzt, 1—2 mm hoch bedeckt. Nach dem Trocknen, welches mehrere Tage dauern kann, lassen sich die Platten von den Unterlagen abziehen; sie werden auf kleine runde Rahmen von Pappe oder Zink gespannt, welche man auf das Okular des Kolorimeters legt. Auch kann man einen nicht mit Wachs abgeriebenen 10 cm langen,

2—3 cm breiten Glasstreifen etwas geneigt aufstellen, so dass die Gelatine an einem Ende dicker ist, als am anderen; man erhält auf diese Weise einen Keil von zunehmender Färbung, den man benutzen kann, um eine für einen gegebenen Fall bestens geeignete Farbstärke des Schirms aufzusuchen. Ein solcher Glaskeil muss mit der Längsrichtung parallel zur Kante des Prismas benutzt werden, damit die kleinen Unterschiede der Farbstärke auf beide Hälften des Gesichtsfeldes in gleicher Weise wirken.

An Stelle der Gelatine kann man auch Kollodium benutzen, welches mit alkohollöslichen Farben zu färben ist. Man hat den Vorteil des schnelleren Trocknens, muss aber die Schichten wegen ihrer Dünne auf dem Glase lassen.

Hat man oft mit der farbigen Lösung zu wechseln, so kann man auch eine Zelle aus zwei um 1—2 mm entfernten Glasplatten benutzen, welche mit Flüssigkeiten von der gewünschten Farbe gefüllt wird. Um eine solche Zelle herzustellen, biegt man einen Glasstab in die gewünschte Form, kittet ihn flach auf eine Platte, die als Handhabe dient (ein ebenes Brettchen) und schleift zunächst die eine Seite mit Schmirgel auf einer Platte von Gusseisen, im Notfalle auch auf einer Cementplatte oder einem ebenen Ziegelstein an. Hat man eine zusammenhängende Schifffläche erzielt, so wird der Glasstab abgelöst, mit der geschliffenen Seite an den Träger gekittet und an der anderen Seite geschliffen, bis auch hier eine zusammenhängende Fläche entstanden ist. Nun wird der fertige Rahmen zwischen zwei ebene Glasplatten, am besten dünnes Spiegelglas gelegt, das Ganze durch eine federnde Zange zusammengehalten, und vorsichtig erwärmt, bis Spiegellack darauf augenblicklich schmilzt. Man fährt nun mit einem dünnen Stück Siegellack die Fugen von aussen entlang, wobei der schmelzende Lack sich sofort kapillar in die Fugen zieht, ohne dass ein Überschuss in das Innere tritt, und lässt, nachdem alle Fugen sich fehlerfrei gefüllt haben, erkalten. Fig. 164 zeigt eine derartige Zelle. Sie wird mit einer feinen Pipette gefüllt, und kann ohne besondere Vorsicht gehandhabt werden, da die Flüssigkeit wegen des kapillaren Gegendruckes nicht aus der engen Öffnung ausfliesst. Auch kann man letztere, wenn man will, mit Klebwachs schliessen. Rascher, aber nicht ganz so sauber kann man die Absorptionsgefässe herstellen, wenn man an Stelle des abgeschliffenen Glasringes einzelne Glasstreifen nimmt, wie in Fig. 165 angedeutet ist.

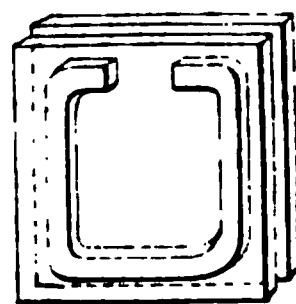


Fig. 164.

Noch leichter kann man sich ein keilförmiges Gefäß herstellen, wenn man zwei Mikroskop-Objektträger so auf einander legt, dass sie an der einen Schmalseite sich berühren, während sie an der

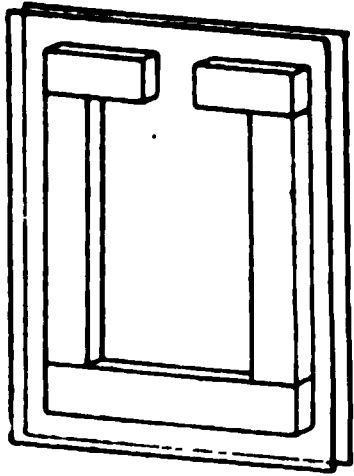


Fig. 165.

anderen durch ein zwischengelegtes Stückchen Draht, Pappe oder dergl. um etwa ein Millimeter entfernt gehalten werden, und das Ganze mit einer federnden Zange zusammenhält. Man erwärmt wiederum bis zum Schmelzen des Siegellacks und füllt die Seiten des Keils mit solchem aus, doch muss man sich hüten, zu stark zu erwärmen, da sonst der Siegellack unregelmässig in das Innere fliesst. Auch hier wird die flüssige Füllung kapillar festgehalten.

Spektrokolorimetrie und Spektrophotometrie. Das vorstehend beschriebene Verfahren versagt in dem Falle, dass Flüssigkeiten von verschiedener Färbung in Bezug auf ihre Absorption in bestimmten Spektralgebieten verglichen werden sollen. Bei physiko-chemischen Arbeiten werden solche Aufgaben verhältnismässig selten auftreten, nämlich dann, wenn die Konzentration eines farbigen Stoffes *A* in einer Lösung, die einen zweiten farbigen Stoff *B* gleichzeitig enthält, bestimmt werden soll. Man beobachtet dann die Absorption in einem Spektralgebiet, in welchem zwar der Stoff *A*, nicht aber der Stoff *B* eine einigermaßen erhebliche Absorption ausübt. Man verwendet in solchen Fällen prismatisch zerlegtes Licht, oder schaltet in den Weg der Strahlen Farbenschirme ein, die nur bestimmte Spektralgebiete durchlassen. Über hierzu geeignete farbige Lösungen siehe Landolt, Ber. 27, 2872 (1894), Popowitzky, Phot. Corr. 1899, 452. Über ein kleines Spektrokolorimeter aus der Zeisschen Werkstatt siehe Zeitschr. Instrum. 20, 299.

Wenn die Einstellung der Vergleichsfelder auf Helligkeitsgleichheit nicht durch Veränderung der Schichtdicke, sondern durch messbare Abschwächung des einfallenden Lichtes erfolgt, so gewährt der Apparat — das Spektrophotometer — die Möglichkeit, für die Absorption des Lichtes durch den gegebenen Stoff eine allgemeine Masszahl, den „Extinktionskoeffizienten“ aufzustellen, welcher für einen bestimmten Stoff ebenso charakteristisch ist, wie z. B. der Siedepunkt.

Die verschiedenen Formen der Spektrophotometer beruhen grossenteils darauf, dass man vor die Hälfte des Spaltes eines Spektralapparates den absorbierenden Stoff bringt; man erhält

dann zwei Spektren neben einander, das eine normal, das andere je nach den Absorptionsverhältnissen an verschiedenen Stellen verschieden geschwächt. Durch eine passende Vorrichtung wird nun das erste solange messbar geschwächt bis es (an der beobachteten Stelle des Spektrums) mit dem zweiten gleich hell ist, und der gemessene Betrag dieser Lichtschwächung bestimmt die Absorption durch den vorgelegten Körper. Die verschiedenen Spektrophotometer unterscheiden sich wesentlich nur durch die Mittel, durch welche die Lichtschwächung bewirkt wird; bei den Apparaten von Glan¹⁾ und Hüfner²⁾ werden dazu die Eigenschaften des polarisierten Lichtes benutzt, bei dem ältesten und einfachsten Apparat von Vierordt³⁾ dient dazu die Änderung der Spaltbreite, die bei Krüss symmetrisch gemacht worden ist⁴⁾.

Um die Lichtschwächung durch Reflexion an den Flächen des absorbierenden Körpers, insbesondere der Zelle bei der Untersuchung von Lösungen nicht besonders in Rechnung bringen zu müssen, benutzt man nach dem Vorgange von Schulz einen Glaskörper von bestimmter Dicke (gewöhnlich 1 cm), den man in die etwas weitere Zelle bringt. Die Zelle wird so vor dem Spalt aufgestellt, dass die obere Fläche des Schulzschen Körpers durch die Spaltmitte geht; die obere Spalthälfte empfängt dann Licht, welches durch die ganze Flüssigkeitsdicke gegangen ist, während das Licht der unteren im übrigen die gleichen Reflexionsverluste gehabt hat, aber um eine um 1 cm kürzere Flüssigkeitsschicht gegangen ist. Die zu beobachtende Lichtschwächung rührt also nur von der Absorption durch die 1 cm dicke Schicht der Lösung her.

Der Extinktionskoeffizient E wird nun durch die allgemeine Beziehung definiert

$$i = i_0 \cdot 10^{-Ed}$$

wo i die Intensität des durchgegangenen, i_0 die des eindringenden Lichtes, d die Schichtdicke ist. Es folgt $\log \frac{i}{i_0} = -Ed$ oder

$$E = -\frac{1}{d} \log \frac{i}{i_0}$$

1) Wied. Ann. 1, 351 (1877).

2) Zeitschr. physik. Chem. 3, 562 (1889).

3) Pogg. Ann. 140, 172 (1870).

4) Über Lichtschwächung durch rotierende Scheiben siehe Zeitschr. Instrum. 16, 299 (1896).

und wenn bei Anwendung des Schulzschen Körpers $d = 1$ ist, $E = \log \frac{i_0}{i}$. Die Grösse E wird gewöhnlich der Extinktionskoeffizient der fraglichen Lösung genannt. Sie lässt sich definieren als der reciproke Wert derjenigen Schichtdicke d , bei welcher $\log \frac{i_0}{i} = 1$ ist, d. h. bei welcher $i = \frac{1}{10} i_0$ ist. Es ist dies die Schichtdicke, durch welche das einfallende Licht auf ein Zehntel geschwächt wird. Ist c die Konzentration des Stoffes, so erfolgt gleiche Absorption, wenn das Produkt cd konstant ist. Hat man also den spezifischen Extinktionskoeffizienten E_0 für die Konzentration Eins bestimmt, und findet für eine unbekannte Konzentration c den Extinktionskoeffizienten E , so ist $E = cE_0$, und $c = \frac{E}{E_0}$. Auf diese Weise findet man die Konzentration c aus der Bestimmung des Verhältnisses $\frac{i}{i_0}$.

Die Definition des spezifischen Extinktionskoeffizienten E_0 , resp. der Konzentration Eins würde im Sinne des rationellen Masssystems zunächst auf die Konzentration von 1 g in einem Kubikcentimeter herauskommen. Für die vorliegenden Zwecke wird der tausendste Teil hiervon, 1 g im Liter, als praktische Konzentration Eins zu bezeichnen sein, und der spezifische Extinktionskoeffizient $e_0 = \frac{1}{1000} E_0$ ergibt sich demnach als der Logarithmus des Verhältnisses $\frac{i_0}{i}$, wenn der fragliche Körper zu 1 g im Liter aufgelöst ist, und mit einem Schulzschen Körper von 1 cm Dicke beobachtet wird.

Eine für chemische Zwecke geeignetere Grösse ist natürlich der molekulare Extinktionskoeffizient der sich auf Lösungen bezieht die ein Mol im ccm resp. im Liter enthalten.

Man kann den spezifischen und molekularen Extinktionskoeffizienten auch folgendermassen definieren: er ist der Wert von $\log \frac{i_0}{i}$ für den Fall, dass ein Lichtstrahl von 1 qcm Querschnitt 1 g (oder 1 mg) resp. 1 Mol (oder 1 Millimol) des Stoffes durchsetzt.

Um das Verhältnis $\frac{i_0}{i}$ zu bestimmen, dient beim Glanschen Photometer die Ablesung α am Teilkreis des Nikols, welche $\frac{i_0}{i} = \frac{1}{\lg^2 \alpha}$ ergibt. Beim Hüfnerschen Photometer gilt entsprechend $\frac{i_0}{i} = \frac{1}{\cos^2 \alpha}$.

Beim Vierordtschen Apparat ist $\frac{i_0}{i} = \frac{\delta}{\delta_0}$, wo δ_0 und δ die Spaltbreiten sind, welche beiden Spektren entsprechen; δ_0 und δ werden an den geteilten Messtrommeln der Bewegungsschrauben abgelesen.

Über die Technik der beiden erwähnten Polarisationsphotometer sei auf die oben angeführten Quellen verwiesen. Der im Gebrauch einfachste Apparat ist der Vierordtsche, welcher in zweckmässiger Ausführung von H. Krüss in Hamburg in Gestalt seines Universal-Spektralapparates hergestellt ist. Derselbe ist ein Spektralapparat mit geteiltem Spalt; beide Spalthälften können unab-

hängig bewegt werden und ihre Weite wird an geteilten Trommeln der Schrauben abgelesen. Vor dem Spalt wird der Hüfner-Albrechtsche Rhombus (Fig. 166, *R*) so angebracht, dass seine Kante genau an die Grenze beider Spalthälften fällt. Vor den Rhombus kommt das Ab-

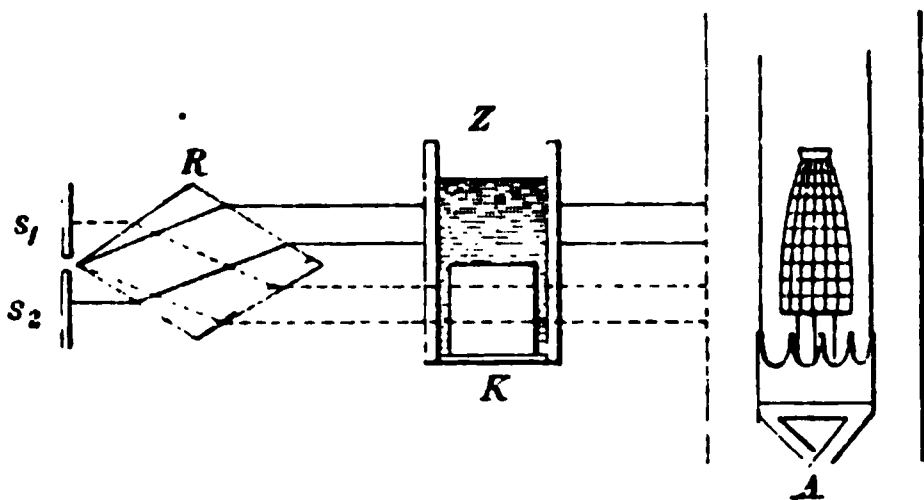


Fig. 166.

sorptionsgefäss mit dem Schulzschen Körper, dessen obere Seite gleichfalls in der Kantenhöhe des Rhombus liegt, und schliesslich die Lampe. Man benutzt zweckmässig Auersches Gasglühlicht und schaltet eine mattgeschliffene Glasplatte dazwischen, um ein grösseres, gleichförmig beleuchtetes Feld zu haben. Das Seitenlicht wird sorgfältig abgeblendet. Der Strahlengang vor dem Spalt ist durch Fig. 166 angegeben. *A* ist die Auersche Gaslampe, *Z* ist die Zelle mit dem Schulzschen Körper *K*, *R* ist der Hüfner-Albrechtsche Rhombus, welcher, wie ersichtlich, dazu dient, die beiden Lichtbündel bis zu genauer Berührung in der Spaltebene zu bringen, *s*₁ *s*₂ endlich ist der Doppelspalt, an den sich das nicht gezeichnete Spektrometer gewöhnlicher Konstruktion anschliesst.

Beim Gebrauch des Apparates hat man zunächst zu prüfen, ob die Nullstellung der Schraubentrommeln mit dem Schluss des Spaltes zusammenfällt, sodann ist das zu untersuchende Spektralgebiet mit dem Fernrohr einzustellen und mit Hilfe der Schieblende im Okular soweit einzuengen, dass nur Licht von der beabsichtigten Farbe sichtbar bleibt. Dann wird der Rhombus so orientiert, dass seine vordere Kante mit der Grenze beider Spalthälften möglichst genau zusammenfällt, was am leichtesten gelingt,

wenn man einen Spalt viel weiter als den anderen öffnet, und schliesslich die Absorptionszelle eingeschaltet. Der obere Spalt wird auf eine bestimmte Breite, 100 oder 200 Trommelteile eingestellt, worauf der untere soweit verengt wird, bis beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich erscheinen.

Um etwaige Verschiedenheiten des Gesichtsfeldes von vornherein auszugleichen, ist es zweckmässig, zunächst den unteren Spalt auf die Breite von 100, resp. 200 Trommelteilen zu stellen, die Zelle mit Wasser zu füllen und nun den oberen Spalt zu verstellen, bis Gleichheit vorhanden ist. Diese Stellung des oberen Spaltes bleibt dann unverändert, und wird als 100, resp. 200 in Rechnung gebracht.

Genauere Anweisungen, sowie nützliche Hilfstabellen für die Kolorimetrie und Spektrophotometrie finden sich in dem Buche: Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse von G. und H. Krüss. Hamburg und Leipzig, 1891. Über photographische Spektrophotometrie im Ultraviolett siehe Simon, Wied. Ann. 59, 91 (1896).

Drehung der Polarisationssebene¹⁾. Flüssige organische Verbindungen besitzen zuweilen die Eigenschaft, dass sie die Ebene des polarisierten Lichtes beim Durchgang drehen. Der Winkel α der Drehung ist proportional der durchstrahlten Strecke und abhängig von der Wellenlänge des Lichtes sowie der Temperatur. Die Abhängigkeit des Winkels α von der Wellenlänge λ kann durch eine Gleichung $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4}$ dargestellt werden; über den Einfluss der Temperatur ist Allgemeines nicht bekannt. Mit der chemischen Natur der Stoffe hängt die Eigenschaft der Drehung insofern zusammen, als nur Verbindungen mit „asymmetrischem Kohlenstoffatom“, d. h. in denen ein Kohlenstoffatom mit vier verschiedenen anderen Elementen oder Radikalen verbunden ist, die Eigenschaft der Drehung zeigen; solche Stoffe kommen im Allgemeinen in je zwei Formen vor, von denen die eine ebenso starke Drehung nach rechts zeigt, wie die andere sie nach links aufweist.

Man definiert am rationellsten als molekulares Drehvermögen $[m]$ den Winkel, um welchen ein Mol des Stoffes, das sich in einer Röhre von 1 qcm Querschnitt befindet, polarisiertes Licht von bestimmter Wellenlänge (meistens Natriumlicht) dreht. Gewöhnlich ist, da die Zahlen auf diese Weise zu hoch auszufallen pflegen, eine zehn-

1) Über Technik und Theorie vergl. das ausführliche Werk von Landolt. Das optische Drehungsvermögen, 2. Aufl. (Braunschweig, 1898).

mal so kleine Einheit im Gebrauch, doch ist im Interesse der Durchführung des „absoluten“ Masssystems die oben gegebene Einheit vorzuziehen. Ist daher α der Winkel, um welchen eine Schicht von l cm eines Stoffes mit dem Molekularvolum φ die Polarisationssebene gedreht hat, so ist die molekulare Drehung

$$[m] = \alpha \frac{\varphi}{l} = \alpha \frac{m}{ld}$$

wo in der zweiten Gleichung m das Molekulargewicht, d die Dichte, also $\varphi = \frac{m}{d}$ ist.

Für Lösungen gilt dieselbe Definition, dabei stellt φ das Molekularvolum der Lösung, d. h. das Volum in ccm, in welchem ein Mol des Stoffes enthalten ist, dar. Für m ist das Gewicht der Lösung zu nehmen, in welchem ein Mol des Stoffes enthalten ist. Bei Lösungen ist das molekulare Drehvermögen von der Natur und Menge des Lösungsmittels abhängig, und man bestimmt womöglich die Grenzwerte desselben für die Mengen 0 und ∞ des Lösungsmittels.

Zur Messung der Drehung der Polarisationssebene kommen wesentlich nur die Apparate von Wild und die von Jellet und Cornu, die „Halbschattenapparate“ in Betracht, von denen die letzteren im allgemeinen vorzuziehen sind. Die Apparate bestehen beide aus zwei Nicolschen Prismen, zwischen welche die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit geschaltet wird, und unterscheiden sich nur durch die Hilfsmittel, die Stellung des einen Polarisators zur Ebene des polarisierten Lichtes zu bestimmen. Beim Wildschen Apparat dient dazu ein Savartsches Polariskop, welches im allgemeinen parallele Interferenzstreifen im Gesichtsfelde eines kleinen Okularfernrohrs erzeugt, welche verschwinden, wenn die Ebenen der beiden Nicols parallel oder senkrecht zu einander stehen, also bei einer vollständigen Kreisdrehung vier Male. Durch eine Drehung des Savartschen Polariskops relativ zu einem Nicol (was bei neueren Apparaten von vornherein ausgeführt ist) kann man zwei von diesen Einstellungen auf Kosten der beiden anderen sehr verbessern, indem bei zweien das Verschwinden und Wiedererscheinen der Streifen in der Mitte des Gesichtsfeldes alsdann bei viel geringeren Drehungen eintritt.

Um den Wildschen Apparat in Thätigkeit zu setzen, füllt man die Beobachtungsröhre mit Wasser, verschliesst sie mit den beigelegten Glasplatten und Kappen, legt sie in den Apparat und

richtet diesen auf ein helles Natriumlicht. Nun wird das Okular so lange verschoben, bis man im Gesichtsfelde die horizontalen Streifen möglichst scharf sieht; der Index soll dabei nicht auf Null stehen. Dreht man nunmehr mittelst des Knopfes an der langen Triebstange den vorderen Nicol bis in die Nullstellung, so sieht man die Streifen sich in der Mitte theilen und sich gegen beide Seiten des Gesichtsfeldes zurückziehen. Dreht man weiter, so gehen sie wieder zusammen, und als Einstellung sieht man die Stellung an, bei welcher eben die Umkehrung erfolgen wollte, also das Gesichtsfeld am freiesten von Streifen ist. Auf diese Weise wird zunächst der Nullpunkt ermittelt, und nöthigenfalls seine Korrektur bestimmt: alsdann wird die Röhre mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, und die Beobachtung in gleicher Weise wiederholt; der Unterschied beider Ablesungen giebt den Drehungswinkel.

Für viele angenehmer im Gebrauch sind die Halbschattenapparate, welche auf folgendem Prinzip beruhen. Am Objektivende werden zwei polarisierte Lichtbündel erzeugt, deren Ebenen um ein Geringes (1 bis 5°) gegen einander geneigt sind. Dieselben fallen in das drehbare Okularnicol, dessen Ebene zu der des Objektivnicols senkrecht steht. Es wird dann zwei um den gleichen kleinen Winkel entfernte Stellungen des letzteren geben, bei welchen entweder das rechte, oder das linke Lichtbündel ausgelöscht wird; dazwischen befindet sich eine Stellung, wo beide Bündel gleich dunkel erscheinen, und diese bestimmt die Einstellung. Um die Gleichheit möglichst sicher beurteilen zu können, ist am Okular ein Fernrohr angebracht, welches scharf auf die Grenzlinie beider Bündel an dem Orte ihrer Erzeugung eingestellt ist.

Die Ausführung des Gedankens ist auf mehrfache Weise erfolgt; gegenwärtig kommen wesentlich die Formen von Laurent und von Lippich in Betracht. Bei der ersteren, die relativ wohlfeil herzustellen ist, dient zur Erzeugung der beiden Lichtbündel eine Quarzplatte von bestimmter Dicke, mit welcher die Hälfte des Gesichtsfeldes bedeckt wird; die Dicke der Platte ist so bemessen, dass das hindurchtretende gelbe Licht geradlinig polarisiert bleibt. Indem der Polarisator am Objektivende um den gewünschten kleinen Winkel gegen die Quarzplatte gedreht wird, erhält man um die Kante der letzteren als Mittellinie die beiden nach rechts und links geneigten Bündel polarisierten Lichtes.

Bei dem Apparat von Lippich wird derselbe Zweck durch ein zweites kleineres, das halbe Gesichtsfeld bedeckendes Nicol-sches Prisma am Objektiv erreicht. Dadurch wird die Herstellung

viel kostspieliger, dagegen hat der Apparat den Vorteil, dass er für alle Arten Licht anwendbar ist, während der Apparat von Laurent nur für eine Art brauchbar ist; resp. für jedes andere Licht eine andere Quarzplatte haben müsste.

Halbschatten von beliebiger Form lassen sich nach Poynting herstellen, wenn man anstatt der Laurentschen Platte, oder des Lippichschen Halbnicols eine Zelle mit Zuckerlösung benutzt, in welcher sich eine Glasplatte nach Art des Schulzschen Körpers (Seite 251) befindet. Der Halbschattenwinkel wird durch Veränderung der Konzentration der Zuckerlösung variiert. Die Vorrichtung ist für monochromatisches Licht beliebiger Wellenlänge verwendbar. Vergl. Perkin, Zeitschr. physik. Chem. 21, 454 (1896).

Die Benutzung dieser Apparate erfolgt ähnlich wie die des Wildschen: man legt eine mit Wasser gefüllte Röhre ein, stellt das Okular scharf auf die Grenzlinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes ein, bestimmt den Nullpunkt, bringt die Flüssigkeit in das Rohr und macht die Ablesung. Das Einstellen geschieht, indem man den Punkt gleicher Helligkeit abwechselnd von der einen und anderen Seite erreicht und das Mittel nimmt.

Die Lichtquelle wird so gestellt, dass von ihr ein deutliches Bild auf der Analysatorblende entworfen wird, was man durch einen in die Flamme gebrachten Draht prüft, dessen deutliches Bild auf einem Stückchen Papier erscheinen muss, welches man dicht vor die Analysatorblende bringt. (Bei den Apparaten von Schmidt und Haensch beträgt der Abstand zwischen Lichtquelle und Beleuchtungslinse 14 cm).

Der Halbschatten und damit die totale Helligkeit bei der Einstellung kann durch Drehen des Polarisatornicols (mittels eines hervortretenden Hebels) verändert werden. Die Nullpunktsbestimmung erfolgt erst, nachdem der Hebel in seiner definitiven Lage fixiert ist. Die Empfindlichkeit ist am grössten bei kleinem Halbschattenwinkel und heller Lichtquelle. Fremdes Licht muss nach Möglichkeit abgeblendet werden.

Der mittlere Fehler einer Einstellung beträgt bei den Apparaten von Wild und Laurent $\pm 2' - 3'$, bei Lippich ca. $\pm 10''$.

Die Beobachtungsröhren. Die gewöhnliche Ausführung der Röhren, die auch ganz praktisch ist, erfolgt in der Gestalt, dass ein dickwandiges, an den Enden senkrecht zur Achse eben abgeschliffenes Glasrohr mit aufgekitteten Messingröhren versehen wird, welche aussen ein Gewinde tragen, das recht weit und tiefgängig herzustellen ist, damit das An- und Abschrauben der Kappen nicht

zu viel Zeit beansprucht. Auf die Gewinde schrauben sich Kappen von Messing, welche unter Vermittelung eingelegter Gummiringe die Verschlussplatten anzudrücken bestimmt sind. Die Röhre ist von einem Mantel aus Blech oder Glas umgeben, welcher zwei Stutzen an den Enden nach Art eines Liebig'schen Kühlers trägt, durch welche Wasser von bestimmter Temperatur geleitet wird. Diese letztere Einrichtung ist unentbehrlich, und man solle bei Neuanschaffung von Apparaten stets dafür, dass sie mitgeliefert wird.

Um die Röhre zu füllen, wird sie zunächst gereinigt, indem man beide Kappen abschraubt, und mittelst eines Stäbchens aus Holz oder anderem nicht metallischem Material einige aus weicher Leinwand oder Watte gerollte Cylinder von passender Stärke durch die Röhre schiebt. Dann wird eine Verschlussplatte gereinigt, aufgelegt und mittelst der Kappe festgeschraubt. Man lege einen weichen Gummiring in die Kappe und schraube nicht zu stark an, da die Platten durch den Druck leicht doppelbrechend werden, und grobe Fehler verursachen können. Dann wird die Röhre umgekehrt und mit der Flüssigkeit gefüllt, so dass ein ganz flacher Meniskus sich über das Röhrenende erhebt. Die zweite Verschlussplatte wird gereinigt und seitlich so über das Röhrenende geschoben, dass die überschüssige Flüssigkeit abgestreift wird; die Röhre ist auf diese Weise ohne jede Luftblase gefüllt. Die zweite Kappe wird mit gleicher Vorsicht aufgeschraubt, und nachdem die Stutzen des Wassermantels mit der Wasserleitung von konstanter Temperatur verbunden worden sind, und die Temperatur sich ausgeglichen hat, kann die Ablesung ausgeführt werden.

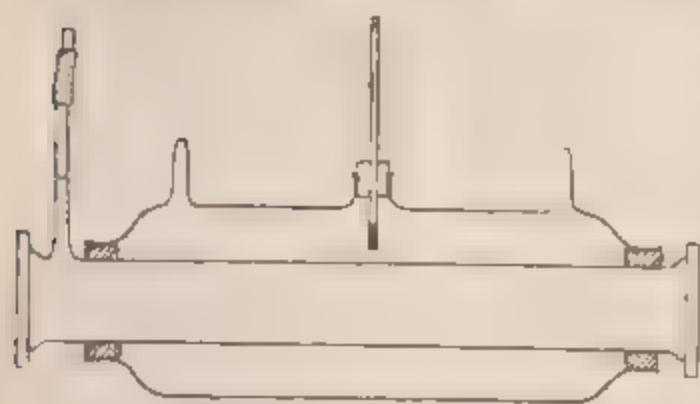


Fig. 167.

Nach der Ablesung werden die Schläuche der Wasserleitung in solcher Folge gelöst, dass das Kühlwasser ablaufen kann, eine Verschlusskappe wird abgeschraubt und der Inhalt der Röhre ausgegossen. Dann kehrt man die Röhre um, schraubt die andere Kappe ab und reinigt die Röhre. Die Röhren müssen stets in reinem und trockenem Zustand aufbewahrt werden, da sonst leicht

die Kappe mit ihrer Schraube in unlösbarer Weise zusammenrostet. Man kann den Wasserstrom auch vollständig umgehen, indem man Beobachtungsröhren von der Gestalt Fig. 167 anwendet, deren

Schlussplatten aufgekittet sind. Das Rohr samt Mantel wird in den Thermostaten gelegt und nur kurz vor der Beobachtung herausgenommen.

Fluoreszenz und Opaleszenz. Um das Vorhandensein von Fluoreszenz in durchsichtigen Medien zu konstatieren, schickt man durch den zu untersuchenden Stoff ein Strahlenbündel von begrenztem (Blenden, Linsen) Querschnitt, und betrachtet den Strahlenweg von der Seite. Wenn der Weg sich hell (gefärbt) vom Hintergrund abhebt, kann Fluoreszenz oder Opaleszenz (kolloidale Lösungen resp. äusserst feine Inhomogenitäten) vorliegen. Um beide Erscheinungen zu unterscheiden betrachtet man den Strahlenweg mit einem Nicolschen Prisma oder einer Turmalinplatte. Wenn beim Drehen des Polarisators Helligkeitsmaxima und -minima auftreten liegt Opaleszenz vor, im andern Fall Fluoreszenz. Fluoreszenz unterscheidet sich ferner von der Opaleszenz dadurch, dass sie deutliche selektive Absorption und Emission zeigt.

Die Versuche sind im verdunkelten Zimmer anzustellen, das zu untersuchende Medium stellt man am besten in einem mit den notwendigen Öffnungen versehenen schwarzen Kasten (Flüssigkeiten in Gefässen mit planparallelen Wänden.) Das Auge ist vor fremden Licht zu schützen. Vergl. z. B. Tswett, Zeitschr. physik. Chem. 36, 450 (1901).

Zwölftes Kapitel.

Innere Reibung, Oberflächenspannung und Diffusion.

Innere Reibung. Das aus einer langen Kapillarröhre ausfliessende Flüssigkeitsvolum v ist gegeben durch

$$v = \frac{\pi p r^4 t}{8 \varrho l}$$

wo $\pi = 3.1416$, p der Druck, r der Radius und l die Länge der Röhre, t die Zeit ist; ϱ ist ein von der Natur der Flüssigkeit und der Temperatur abhängiger Faktor, welcher der Reibungskoeffizient heisst. Dieser bestimmt sich demnach aus der Gleichung

$$\varrho = \frac{\pi p r^4 t}{8 v l}$$

und ergibt sich in absolutem Masse, wenn man den Druck in $\text{Erg} \times \text{cm}^{-3}$, den Radius und die Länge in cm, das Volum in cm^3 und die Zeit in Sekunden ausdrückt. Seine Dimension ist die eines Druckes, multipliziert mit einer Zeit, oder $[e \text{ l}^{-3} t]$.

Strömt die Flüssigkeit unter dem Einfluss ihres eigenen Gewichtes, so ist p durch gd/h zu ersetzen; in diesem Ausdruck bedeutet g die Schwerebeschleunigung $= 981$; d die Dichte und h die mittlere Niveaudifferenz.

Da die Flüssigkeit streng genommen nicht mit der Geschwindigkeit $= 0$ das Rohr verlässt (wie es bei der Ableitung der obigen Formel angenommen wurde), so muss für die kinetische Energie ein Korrektionsglied angefügt werden. Die vollständige Formel lautet¹⁾

$$Q_1 = \frac{\pi p r^4 l}{8 v l} - \frac{v d}{8 \pi l l} = Q \left(1 - \frac{r^4 p d}{Q^2 64 l^2} \right)$$

Bei der praktischen Bestimmung hat man sich zu bemühen, das Korrektionsglied möglichst klein zu machen. Man wählt also kleine Drucke, lange und enge Kapillaren. Allzu enge Kapillaren darf man andererseits nicht nehmen, weil sich sonst der Einfluss suspendierter fester Partikelchen störend geltend macht. Aus dem gleichen Grunde sind gerade vertikale Kapillaren allen anderen Formen vorzuziehen.

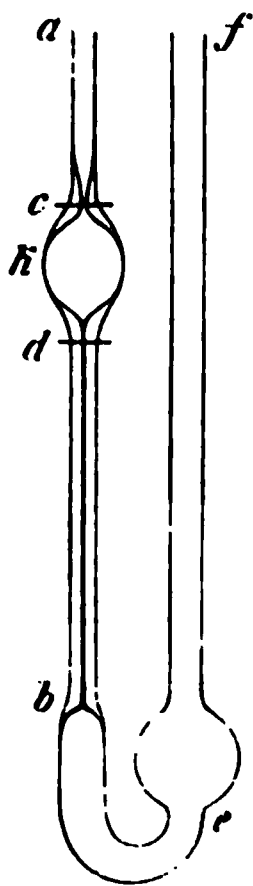


Fig. 168.

Um eine Vorstellung von der Grössenordnung des Korrektionsgliedes zu geben, sei erwähnt, dass die Korrektion bei Wasser, das bei einer Niveaudifferenz von 10 cm durch eine 10 cm lange Kapillare von 0.5 mm Durchmesser strömt, etwa 0.6% beträgt. (Über die Zeitmessung, sowie die Bestimmung der Röhrenweite siehe weiter unten.)

Relative Reibung. Weit häufiger wird in unserem Gebiet die „relative Reibung“ gemessen, indem man die Reibung des Wassers bei 0° (oder bei der Versuchstemperatur) als Einheit setzt.

Ein geeigneter Apparat, welcher seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium benutzt wird, findet sich beistehend abgebildet. Die Kapillare ist bd , und die Flüssigkeit fliesst unter ihrem eigenen Druck aus. Man füllt bei f eine genau gemessene Menge

¹⁾ Wilberforce, Phil. Mag. (5) 31, 407 (1891).

ein, saugt bei a , bis die Flüssigkeit bis über die Marke c gestiegen ist und lässt ausfliessen, bis die Flüssigkeit durch die Marke d tritt. Ist t_0 die Ausflusszeit von c bis d der Normalflüssigkeit, deren spezifisches Gewicht s_0 und deren Reibungskoeffizient η_0 ist, so verhalten sich die entsprechenden Werte t , s und η für irgend eine andere Flüssigkeit wie $\eta : \eta_0 = st : s_0 t_0$, oder es ist

$$\eta = \eta_0 \frac{s t}{s_0 t_0}$$

wo man für η_0 entweder den anderweit bekannten absoluten Wert oder, falls relative Bestimmungen beabsichtigt sind, die Einheit setzt.

Für die Zeitbestimmung dienen sehr bequem „Rennuhren“, d. h. Chronometer mit langem Sekundenzeiger in Taschenuhrform, wie sie für Zeitbestimmungen bei Wettrennen in den Handel kommen¹⁾. Sie sind mit einem Mechanismus versehen, durch welchen auf Drücken oder Schieben eines Knopfes der Sekundenzeiger ausgelöst, und auf ein zweites Drücken oder entgegengesetztes Schieben festgehalten wird. Ein dritter Griff bringt den Zeiger wieder auf Null zurück. Das Zifferblatt ist in fünftel Sekunden geteilt, die ganzen Minuten werden an einem zweiten kleinen Zeiger abgelesen.

Die Kapillare ist etwa 10 bis 12 cm lang zu nehmen, und die Kugel so gross, dass die Ausflusszeit nicht unter 100 Sekunden beträgt. Die Verbindungsstelle d darf keine Einschnürung haben; bei c darf kein Flüssigkeitströpfchen sein. Der Apparat wird durch Parallelstellen zu einem Lot in zwei zu einander senkrechten Richtungen vertikal gestellt. In den meisten Fällen genügt diese grobe Justierung vollkommen.

Staub und suspendierte Teilchen, welche den älteren Forschern auf diesem Gebiete bei den von ihnen angewendeten engen, horizontalen Röhren und hohen Drucken viel zu schaffen machten, üben bei dem angegebenen Apparate nur in groben Fällen einen Einfluss aus.

Die innere Reibung ändert sich sehr schnell mit der Temperatur, durchschnittlich um 2% für jeden Grad. Es ist dies beiläufig derselbe Wert, welchen der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit hat. Man hat daher für sorgfältiges Konstanthalten der Temperatur Sorge zu tragen, und wird am zweckmässigsten einen Thermostaten, wozu sich ein grosses Becherglas, oder ein

¹⁾ Preis von 25 Mk. aufwärts.

Akkumulatorengefäß, welches auf einer Metallplatte steht, gut eignet. [Über hermetisch geschlossene Apparate für höhere Temperaturen, Heydweiller, Wied. Ann. **55**, 561 (1895). Vergl. auch Friedländer, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 399 (1901)].

Oberflächenspannung. Die Arbeit ϵ , welche zur Bildung einer Oberfläche vom Betrage ω erforderlich ist, ergibt sich proportional dieser Fläche und einem Faktor γ , welcher von der Natur des Stoffes und der Temperatur abhängt. Aus $\epsilon = \omega\gamma$ folgt die Definition der Oberflächenspannung

$$\gamma = \frac{\epsilon}{\omega}.$$

Der Koeffizient γ ist von erheblichem Interesse, da er im engsten Zusammenhange mit den sogenannten molekularen Eigenschaften der Stoffe steht. Er nimmt sehr nahe proportional der Temperatur ab, um nahe beim kritischen Punkt gleich Null zu werden. Die Methoden, ihn zu messen, sind noch nicht genügend ausgebildet, so dass entsprechende Bestimmungen zu den schwierigeren und unsichereren gehören. Man benutzt das Verfahren der kapillaren Steighöhen, die Tropfenmethode und die Druckmethode.

Wird ein cylindrische Röhre vom Radius r in eine Flüssigkeit gebracht, von der sie benetzt wird, so steigt diese zu einer Höhe h , welche durch die Gleichung

$$h = \frac{2\gamma}{rs}, \quad \gamma = \frac{1}{2} hrs$$

gegeben ist, wo s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit ist, benetzt die Flüssigkeit die Röhre nicht, so findet eine ebenso grosse Depression statt. Man hat also die Steighöhe h , den Röhrenradius r und das spezifische Gewicht s zu messen, um die Oberflächenspannung γ zu bestimmen. Über das spezifische Gewicht ist S. 141 u. ff. nachzusehen. Den Röhrenradius ermittelt man durch Messung eines Querschnitts an der Teilmaschine oder durch Auswägen mit Quecksilber, wobei eine Kalibrierung vorauszugehen hat. Ob das Röhrenlumen cylindrisch ist, kann derart ermittelt werden, dass man an einem oder besser an mehreren Querschnitten je zwei auf einander senkrechte Durchmesser misst. Man schneidet zu diesem Zwecke die möglichst kalibrische Kapillare mit dem Glasmesser eben ab, und misst mittelst des Mikroskops und der Teilmaschine den in der Schnittebene erscheinenden Querschnitt des Lumens aus. Etwaige kleine Unebenheiten des Durchschnittes bedingen keinen

besonderen Fehler, wenn man dafür sorgt, die Röhre sorgfältig parallel der optischen Achse des Mikroskops zu stellen. Man kann auch die kalibrierte beiderseits zugeschmolzene Kapillare in eine Flüssigkeit von demselben Brechungskoeffizienten wie das Glas legt (Cedernholzöl) und die verschiedenen Radien mittelst Mikroskop oder Teilmaschine vergleichen.

Die Steighöhe h wird am einfachsten an einer auf der Röhre angebrachten Teilung oder an einer angedrückten Glasskala abgelesen. Da die obere Begrenzung nicht eben ist, so muss man dafür eine Korrektur anbringen. Ist die Röhre eng, so kann man die Grenze als Halbkugel ansehen, die Höhe bis zum untersten Punkte des Meniskus messen und zur Höhe h den Betrag $\frac{1}{3}r$ hinzufügen. Genauere Korrekturen sind wegen der übrigen Fehler nicht von Nöthen.

Die Einrichtung des Apparates hängt von den Umständen der Arbeit ab. Für gewöhnlich wird man sich am besten an die Anordnung von Röntgen und Schneider¹⁾ halten. Die geteilte Kapillare wird unten durch den Stopfen eines Fläschchens geführt, welches die zu untersuchende Flüssigkeit enthält, und zweckmässig mit einer ebenen Seite (durch Abschleifen oder Ankitten einer Spiegelglasplatte mit Canadabalsam) versehen ist. Durch ein zweites Loch im Stopfen geht ein kurzes Glasrohr, welches sich in einen Gummischlauch fortsetzt. Durch diesen kann die Luft im Fläschchen zusammengedrückt und ausgedehnt werden, wodurch die Flüssigkeit in der Kapillare in die erforderliche Bewegung versetzt wird.

Der obere Teil der Kapillare, in welchen der Meniskus zu liegen kommt, wird mit einem Wasserbade in Form eines kurzen Liebig'schen Kühlers versehen, durch welchen man Wasser von bestimmter Temperatur fliessen lässt. Da die Steighöhe wesentlich von der Temperatur im Meniskus abhängt, und von der im übrigen Teile nur insofern geändert wird, als das spezifische Gewicht sich ändert, so kann man auf diese Weise kleine Verschiedenheiten der Zimmertemperatur unschädlich machen.

Der wichtigste Punkt ist die Sorge um die Reinheit der Oberfläche im Meniskus. Besonders Wasser und wässrige Lösungen sind gegen die geringsten Spuren einiger Stoffe (fette Säuren, Äther, aromatische Kohlenwasserstoffe etc.) ausserordentlich empfindlich. In derartigen Fällen muss die Kapillare, wie überhaupt sämtliche Glasoberflächen, die mit der Lösung in Berührung

¹⁾ Wied. Ann. 29, 202 (1886).

kommen, sehr sorgfältig gereinigt werden, was am besten durch Erwärmen mit Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure geschieht. Das Oxydationsgemisch wird entweder durch längeres Durchspülen mit fettfreiem Wasser¹⁾ (Leitungswasser) oder mittelst durchströmenden Wasserdampfes entfernt. Hat man grössere Flüssigkeitsmengen, so wäscht man das Bichromatgemenge mit der zu untersuchenden Lösung fort. Alkohol und Äther dürfen nicht angewandt werden. Auch während der Messung muss man für häufige Erneuerung der Oberfläche sorgen, indem man durch Zusammen-

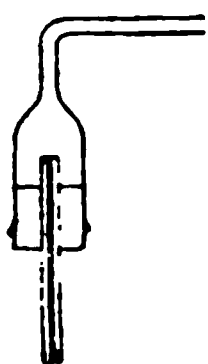


Fig. 169.

drücken der Luft im Fläschchen die Flüssigkeit aus der oberen Öffnung treten lässt und dort mit einem Stückchen reinen Filtrierpapiers (welches aus der Mitte eines grösseren unbenutzten Stückes entnommen wird) entfernt; die Finger, welche immer etwas fettig sind, dürfen mit der Flüssigkeit und dem oberen Teil der Röhre nie unmittelbar in Berührung kommen. Man kann auch an dem oberen Ende der Kapillare die in

Fig. 169 gezeichnete Vorrichtung anbringen, mittelst derer die Oberfläche auch ohne Filtrierpapier erneuert werden kann.

Die Einstellung erfolgt, indem man die untere Flüssigkeitsoberfläche durch Verschieben des Fläschchens gegen die Röhre mit einem ganzen Teilstrich zusammenbringt, und den Meniskus seine Ruhelage einmal ansteigend, das andere Mal fallend erreichen lässt. Röntgen und Schneider erhielten so bei einer Gesamthöhe von etwa 100 mm die Einstellungen auf 0.1 mm übereinstimmend.

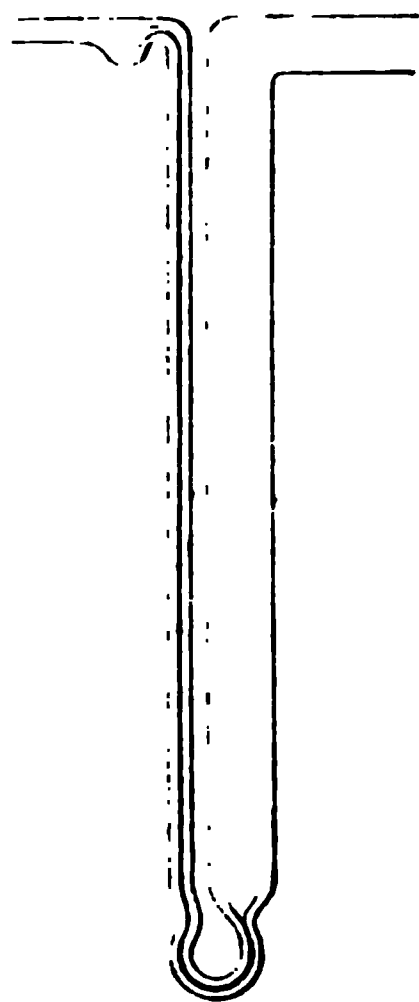


Fig. 170.

Für Messungen bei höheren Temperaturen sind Apparate von Frankenheim angegeben worden, welche die Gestalt von U-Röhren mit ungleich weiten Schenkeln, oder einfach eines engen Rohres in der Achse eines weiten haben. Bei der Berechnung ist auf den Radius des weiteren Rohres Rücksicht zu nehmen, wenn man es nicht so weit nehmen kann, dass ein Teil der Oberfläche als eben angesehen werden kann. In neuerer Zeit hat R. Schiff²⁾ sich mit solchen Bestimmungen beschäftigt. Von den von ihm benutzten

Apparaten zeigt Fig. 170 die einfache Form, wie sie zu Bestim-

¹⁾ Röntgen, Wied. Ann. 46, 152 (1892).

²⁾ L. A. 223, 47 (1884). Gazz. chim. ital. 14 (1884).

mungen beim Siedepunkt der Flüssigkeit dient. Die Erweiterung am oberen Ende der Kapillare ist wesentlich, um die Verstopfung der Röhrenöffnung durch abgesetzte Tropfen zu hindern. Man hängt das Ganze, nachdem man eine geeignete Flüssigkeitsmenge hineingebracht hat, in einen Cylinder, in welchem die gleiche Flüssigkeit siedet, und liest nach 10 bis 15 Minuten den Höhenunterschied ab. Die Ablesung erfolgt an einer Teilung, die sich auf den Röhren befindet, oder in Gestalt eines geteilten Glasstreifens an den Röhren befestigt wird, nicht mit einem Kathetometer.

Kompliziertere Apparate mit Hähnen, wie sie Schiff später benutzt hat, sind wegen der Schwierigkeit der Reinigung nicht unbedenklich.

Der Apparat von Frankenheim mit ineinander liegenden Röhren kann, wie Fig. 171 zeigt, gestaltet werden. Durch Blasen und Saugen am seitlichen Tubus kann der Meniskus erneuert und bewegt werden. Die Teilung ist am besten auf der Kapillare selbst angebracht.

Was die Berechnung anlangt, so gilt für zwei ungleich weite Schenkel des U-Rohres, deren Radien r_1 und r_2 seien

$$h_1 = \frac{2\gamma}{r_1 s} \text{ und } h_2 = \frac{2\gamma}{r_2 s},$$

$$\text{somit } h_1 - h_2 = \frac{2\gamma}{s} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\text{und } \gamma = \frac{1}{2} s (h_1 - h_2) \left(\frac{r_2 r_1}{r_2 - r_1} \right).$$

Bei zwei ineinander gelegten Röhren ist die Erhebung im äusseren Rohr so, als wäre dessen Radius dem Unterschiede zwischen dem inneren Radius des äusseren, und dem äusseren Radius des inneren Rohres gleich. Die Höhe in der Kapillare wird wegen des Meniskus korrigiert; bei dem weiteren Rohre wird eine solche Korrektur besser unterlassen, und es ist daher recht weit zu wählen.

Soll die Oberflächenspannung bei Temperaturen untersucht werden, die oberhalb des Siedepunktes liegen, so benutzt man zugeschmolzene Apparate, in denen die Kapillare durch eine Führung aus Platindraht in der richtigen Lage gehalten wird¹⁾.

Von den übrigen Methoden zur Bestimmung der Oberflächen-



Fig. 171.

¹⁾ Schenk, Zeitschr. physik. Chem. 25, 347 (1898).

spannung kommen für unsere Zwecke nur noch die Tropfenmethode und die Druckmethode in Frage.

Die Tropfenmethode beruht auf der Thatsache, dass ein an einer horizontalen Kreisfläche gebildeter Tropfen abreisst, wenn sein Gewicht gleich dem Produkt aus der Oberflächenspannung und dem Umfang der Tropfenbasis geworden ist. Benutzt man stets dieselbe Abreisfläche, so ist das Gewicht des Tropfens der Oberflächenspannung proportional.

Das Verfahren hat den Vorzug grosser Bequemlichkeit, leidet aber an dem wesentlichen Mangel, dass niemals der ganze Tropfen abfällt, sondern stets eine Flüssigkeitsmenge an der Abtropffläche hängen bleibt, deren Betrag von der Flächengrösse und der Oberflächenspannung abhängig ist. Wenn man also das Tropfengewicht durch Auffangen und Wägen der abgefallenen Tropfen bestimmen will, so erhält man stets zu kleine Werte, und da der hängenbleibende Anteil dem Gesamtgewicht nicht proportional ist, so sind die Werte auch kein relatives Mass der Oberflächenspannung. Um zu richtigen Werten zu gelangen, muss man nicht das Gewicht des abgefallenen, sondern das des hängenden Tropfens bestimmen, was beispielsweise auf folgende Art geschehen kann.



Fig. 172.

In einem kleinen Stehkölbchen ist ein Kapillarrohr mittelst eines nicht luftdicht schliessenden Stopfens befestigt. Man tariert das Kölbchen, nachdem man etwas von der zu untersuchenden Flüssigkeit hineingebracht, und die Kapillare völlig mit derselben angefüllt hat. Dann lässt man die Flüssigkeit aus einem fein ausgezogenen Rohr langsam am oberen Ende der Kapillare zufließen, wobei das Kölbchen erschütterungsfrei stehen muss, und entfernt das Zuflussrohr in dem Augenblicke, wo der Tropfen abfällt, worauf man wieder wägt. Der Gewichtsunterschied giebt das Gewicht des hängenden Tropfens. Um den nächsten Versuch auszuführen, saugt man am oberen Ende der Kapillare mit Fließpapier so viel von der Flüssigkeit ab, bis der Tropfenrest am unteren Ende völlig entfernt ist und sich eben die Flüssigkeit in die Kapillare zurückziehen will, und tariert von neuem.

Die von Jäger angegebene Druckmethode beruht auf folgenden Überlegungen. Lässt man aus dem eben abgeschnittenen Ende einer in die Flüssigkeit tauchenden Rohre sich eine Blase bilden,

so nimmt die Krümmung der Grenzfläche erst zu, bis diese halbkugelförmig geworden ist, und darauf wieder ab. Nun ist der kapillare Druck p in einer kugelförmigen Blase gegeben durch $p = \frac{2\gamma}{r}$, wo r der Radius der Kugel ist. Es wird demnach bei langsam zunehmendem Druck zuerst die Blase sich vergrössern, der Krümmungsradius aber abnehmen. Bis sie halbkugelförmig geworden ist, sind die Zustände stabil, sowie aber der Druck weiter gesteigert und die Blase etwas grösser geworden ist, nimmt der Radius wieder zu, der kapillare Gegendruck wird kleiner, und die Vergrösserung schreitet bei demselben Luftdruck unauthaltsam weiter, bis sich die Blase ablöst und eine neue sich bildet. Bestimmt man diesen Grenzdruck, bei welchem die Blase instabil wird (wobei man den hydrostatischen Gegendruck, welcher der Tiefe des Eintauchens der Röhre entspricht, in Rechnung zu bringen hat), so ergibt sich die Oberflächenspannung gleich

$$\gamma = \frac{1}{2} pr,$$

wo für r der Radius der (möglichst scharfrandigen) Öffnung zu setzen ist.

Dies Verfahren scheint sich vor allem ausgezeichnet für relative Bestimmungen zu eignen; man bestimmt den Druck p , welcher in verschiedenen Flüssigkeiten mit derselben Kapillare Blasenbildung erzwingt. Man wählt sehr enge Mündungen und dementsprechend grosse Drucke, so dass die Druckdifferenzen leicht ablesbar sind. Vergl. Whatmough, Zeitschr. physik. Chem. 39, 129 (1901).

Molekulare Oberflächenenergie. Assoziationsfaktor. Stöchiometrisch vergleichbare Zahlen erhält man, wenn man die Oberflächenenergien von Kugeln vergleicht, die aus einem Mol der betreffenden Stoffe gebildet sind. Ist v das Molekularvolum ($\frac{\text{Molekulargewicht}}{\text{Dichte}}$) und γ die Oberflächenspannung, so bezeichnet man das Produkt $v^{2/3}\gamma$ mit dem Namen molekulare Oberflächenenergie.

Die molekulare Oberflächenenergie nimmt proportional der Temperatur ab, um beim kritischen Punkt Null zu werden. Der Temperaturkoeffizient dieser Abnahme ist für die meisten homogenen Flüssigkeiten gleich (Eötvös) und hat den Zahlenwert 2.12 (wenn γ in $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^2}$ gemessen wird). Häufig muss das Molekulargewicht mit

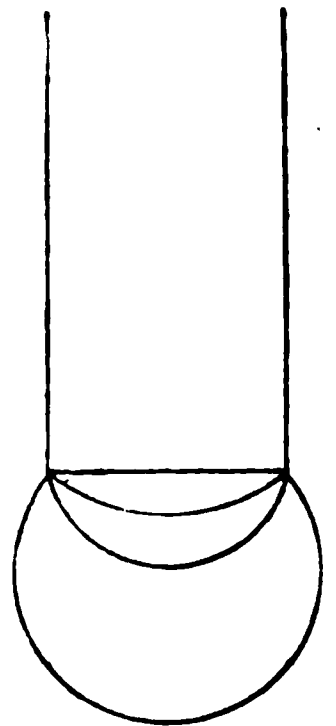


Fig. 173.

einem Faktor n multipliziert werden, damit die obige Beziehung stimmt; n wird der Assoziationsfaktor genannt. Flüssigkeiten bei denen n grösser als 1 ist, zeigen auch in manchen anderen Hinsichten anomales Verhalten.

Zur Ermittlung des Temperaturkoeffizienten muss man die Dichte und die Oberflächenspannung bei zwei möglichst verschiedenen Temperaturen bestimmen. Ersteres wird mittelst Pyknometer resp. Dilatometer (eventuell zugeschmolzen) ausgeführt. Für letztere Bestimmungen wird man häufig den Versuch im zugeschmolzenen Rohr ausführen müssen. Vergl. Ramsay und Shields, Zeitschr. physik. Chem. **12**, 447 (1893). Schenk, l. c.

Diffusionskoeffizienten. Derartige Bestimmungen kommen vorläufig nur selten vor und sollen daher nur kurz besprochen werden. Die häufigst angewandte Methode ist die von Graham,

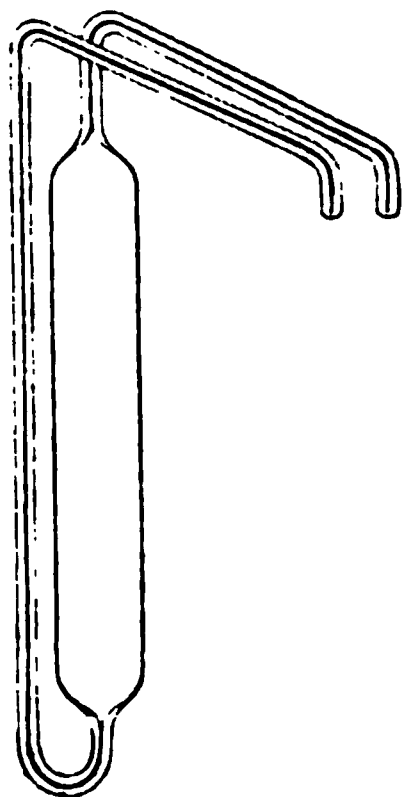


Fig. 174.

deren rechnerische Behandlung von Stefan¹⁾ entwickelt worden ist. Es wird die konzentrierte Lösung des zu untersuchenden Stoffes in einen senkrechten Cylinder unter das reine Lösungsmittel geschichtet und nach einiger Zeit (einige Tage) die Zusammensetzung der verschiedenen Schichten ermittelt. Die Schwierigkeit liegt im sauberen Einfüllen der verschiedenen Flüssigkeiten, ohne dass die Trennungsebene sich verwischt und ebenso im Entfernen der verschiedenen Schichten. Ein bequemer Apparat scheint hierzu der in Fig. 174 abgebildete zu sein. Eine andere Schwierigkeit liegt im Konstanthalten der Temperatur. Gewöhnlich lässt man die Versuche in einem

Kellerraum, oder einer grossen Wassertonne vor sich gehen, und nicht in einem selbstregulierenden Thermostaten, da die langsamen Schwankungen im ersten Falle viel weniger vermischungsfördernd sind, als die relativ raschen Temperaturschwankungen der Thermostaten. Durch die Seite 85 angegebenen Mittel kann man indes diese Gefahr wesentlich verringern. Über Ausführung der Versuche vergl. Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. **10**, 51 (1892), Voigtländer, daselbst **3**, 316 (1889), Schuhmeister Ber. Wien. Akad. **79**, II, 603.

¹⁾ Ber. Wien. Akad. **77**, II, 371; **79**, II, 161.

Dreizehntes Kapitel.

Löslichkeit.

Allgemeines. Eine begrenzte Löslichkeit findet statt, wenn zwei homogene Stoffe sich zwar teilweise, nicht aber vollständig zu einem homogenen Gemisch, der Lösung, vereinigen können. Demgemäss giebt es hauptsächlich Löslichkeitswerte für Gase in Flüssigkeiten und feste Stoffe in Flüssigkeiten. Feste Stoffe können auch Gase, Flüssigkeiten und feste Körper lösen, und „feste Lösungen“ bilden, doch entziehen sich bisher solche meist der genauen Messung. Gase bilden mit Flüssigkeiten und festen Stoffen gasförmige Lösungen von begrenzter Zusammensetzung; untereinander sind sie stets in allen Verhältnissen löslich. Demgemäss giebt es mit Rücksicht auf die Formart acht Arten von gesättigten Lösungen, indem von den neun möglichen Kombinationen die der Gase mit Gasen ausfällt. Von den acht möglichen Arten der Löslichkeit haben ferner die drei Löslichkeiten mit festem Lösungsmittel sowie die Löslichkeit fester Stoffe in Gasen eine vorläufig geringere Bedeutung, so dass sie nicht näher besprochen werden sollen.

Jede begrenzte Löslichkeit ist dadurch charakterisiert, dass sie ein Gleichgewicht zwischen mindestens zwei „Phasen“, d. h. mechanisch von einander trennbaren Anteilen des Gebildes darstellt. Die praktische Herstellung gesättigter, d. h. im Gleichgewicht befindlicher Lösungen ist davon abhängig, dass man die Einstellung des Gleichgewichts durch möglichste Ausdehnung der Berührungsfläche zwischen den beiden heterogenen Bestandteilen thunlichst beschleunigen, und dass man dem Bestehen von Gebieten ungleicher Sättigung (welche zunächst notwendig entstehen müssen, da die Auflösung nur an den Berührungsflächen erfolgt) durch mechanische Bewegung und Vermischung nach Möglichkeit entgegentritt. Feine Zerteilung¹⁾ und kräftige Vermischung sind also die Hauptregeln, die namentlich bei der Herstellung der wichtigsten Lösungen, der flüssigen, zu beachten sind. Zwar wirkt auch ohne mechanische Bewegung die Diffusion im Sinne der gleichförmigen Mischung aber bei Flüssigkeiten mit einer ausserordentlichen Langsamkeit, welche häufig eine Ausdehnung der Versuchszeit auf Monate und

¹⁾ Vergl. indes Seite 280.

Jahre bedingen würde, bis eine praktische Gleichförmigkeit erreicht wird; theoretisch tritt eine solche erst nach unendlich langer Zeit ein.

Für das Eintreten des Gleichgewichts- oder Sättigungszustandes hat man im allgemeinen kein anderes Kriterium, als das der Analyse. Man bestimmt von Zeit zu Zeit den Gehalt der Lösung, und setzt die Bemühungen zur Erzeugung eines Sättigungszustandes so lange fort, bis mehrere in längeren Zwischenräumen gemachte Bestimmungen keine grösseren Abweichungen ergeben, als sie durch die analytischen Fehler bedingt werden. Da es sich hierbei nicht um Trennungen handelt, so ist jede ausreichend scharfe Bestimmung irgend einer mit dem Gehalt veränderlichen Eigenschaft (Dichte, elektrische Leitfähigkeit, Brechungskoeffizient, innere Reibung u. s. w.) anwendbar.

Von grossem Wert ist es, wenn man sich dem Sättigungszustande auch von der anderen Seite nähern kann, indem man durch ein passendes Verfahren (Erwärmung, Drucksteigerung u. dergl.) zunächst eine Lösung von grösserem Gehalt erzeugt, als dem Gleichgewicht entspricht, und sie dann in den Gleichgewichtszustand übergehen lässt. Erhält man von beiden Seiten her den gleichen Wert, so kann man sicher sein, dass ein wirkliches Gleichgewicht, und nicht etwa ein scheinbares, durch die grosse Langsamkeit, mit der der Endzustand erreicht wird, vorgetäushtes Gleichgewicht vorliegt.

Flüssigkeiten in Gasen. Das Gleichgewicht zwischen Flüssigkeiten und Gasen wird, was den gasförmigen Anteil anlangt, durch das Gesetz beherrscht, dass der Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit in einem Gase praktisch ebenso gross ist, wie der im leeren Raum. Das Gas hat also nur die Bedeutung, dass es dem Dampf den entsprechenden Raum frei hält. Infolge dessen dienen Bestimmungen des Dampfdruckes von Flüssigkeiten in Gasen meist dazu, um letzteren selbst zu ermitteln; auf das Gas kommt es dabei zunächst nicht an.

Bei der Ausführung solcher Bestimmungen kann man wie bei der unmittelbaren Messung von Dampfdrucken eine statische und eine dynamische Methode unterscheiden; die zweite hat auch hier den Vorzug.

Die Herstellung des Gleichgewichtes erfolgt bei Versuchen nach der dynamischen Methode mit grosser Schnelligkeit; einfaches Durchleiten des Gases in Blasen reicht in den meisten Fällen vollkommen aus. Nur in dem Falle, dass die Flüssigkeit selbst eine

Lösung (z. B. eine wässrige Salzlösung) ist, muss man einige Sorgfalt darauf wenden, dass die Konzentrationsänderungen durch die Verdampfung möglichst unwirksam gemacht werden, was am besten durch die Anwendung zweier hinter einander geschalteter Sättigungsgefässe erreicht wird. In dem ersten nimmt das Gas den grössten Teil des Dampfes auf, wodurch sich die Flüssigkeit etwas konzentriert; die geringen Dampfmengen, die dann noch dem zweiten Gefäss entzogen werden, können meist vernachlässigt werden. Soll dies nicht geschehen, so bestimmt man den Verlust des zweiten Gefässes und berechnet die Konzentration in letzterem als arithmetisches Mittel der ursprünglichen und der schliesslichen Konzentration, wobei man gleichzeitig ersieht, ob die Korrektur von Belang ist, oder nicht.

Ähnliche Überlegungen sind zu machen, wenn die Flüssigkeit einigermassen flüchtig ist, und sich daher durch die Verdampfung abkühlt. Auch hier ist es am zweckmässigsten, durch Anwendung zweier Sättigungsgefässe eine vorläufige und eine endgültige Sättigung auszuführen.

Die Gewichtsbestimmung des fortgeführten Dampfes kann sowohl durch Wägung der Sättigungsgefässe, wie durch Aufnahme des Dampfes in passenden Absorptionsmitteln erfolgen. Welches von beiden Mitteln man anwendet, hängt von den vorliegenden Verhältnissen ab; im allgemeinen ist das erstgenannte vorzuziehen.

Die Natur des Gases hat wenig Bedeutung, falls man nur ein solches wählt, welches in der fraglichen Flüssigkeit möglichst wenig löslich ist. Denn der Dampfdruck jeder Flüssigkeit nimmt durch die Auflösung fremder Stoffe (gleichgültig welche Formart) ab, wodurch Abweichungen vom wahren Dampfdruck bedingt werden. Doch lässt sich, wenn die Löslichkeit bekannt ist, der Einfluss nach den Gesetzen, von denen der Dampfdruck von Lösungen abhängt (s. w. u.), berechnen; er ist bei Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff bei gewöhnlichem Druck sehr geringfügig.

Der erforderliche Apparat setzt sich aus den Sättigungsgefässen und den zur Erzeugung und Messung des Gasstromes erforderlichen Teilen zusammen. Erstere können in Gestalt der im Handel befindlichen Liebig'schen Kaliapparate angewendet werden. Eine sehr zweckmässige Gestalt ist die in Fig. 175 abgebildete¹⁾.

¹⁾ Gahl, Zeitschr. physik. Chem. 33, 178 (1900); vergl. auch Will und Bredig, Ber. 22, 1084 (1889).

Man schaltet zwei derartige Apparate mittelst einer Gummiverbindung so hinter einander, dass die Enden der Glasröhren zusammenstossen. Denn Kautschuk ist eine für Wasser einigermaßen durch-

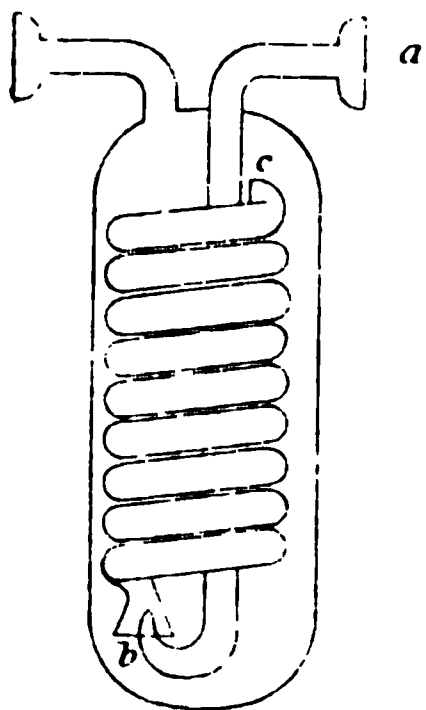


Fig. 175.

lässige Substanz, und trockene Gase werden sehr erheblich feucht, mit Wasserdampf gesättigte verlieren andererseits wieder einen Anteil Wasser, wenn man sie durch längere Kautschukschläuche leitet. Man mache es sich zur Regel, in allen derartigen Fällen die Gase so wenig als möglich mit Kautschuk in Berührung zu bringen, und stelle alle Leitungen aus Glasröhren her, die auf die in Fig. 97 und 98 angegebene Weise mit einander verbunden sind. Um die Temperatur konstant zu halten, setzt man die Kaliapparate in einen Thermostat.

Die bequemste Art, gemessene Gasmengen herzustellen, ist die Elektrolyse von etwa 10%iger Kali- oder Natronlauge¹⁾. (Das hierbei entwickelte Knallgas ist bei nicht allzugrossen Stromdichten frei von Ozon.) Das Gas wird durch Glaswolle und Chlorcalcium von mitgerissener Natronlauge und Wasserdämpfen befreit. Die Knallgasmenge wird durch Wägen des Elektrolysierapparates mit Trockenröhre vor und nach dem Versuch bestimmt²⁾, eventuell auch durch Messen von Stromstärke und Zeit³⁾. Es entsprechen einer Ampèrestunde 0.336 g (ca. 700 cm³) Knallgas. Eine geeignete Form des Apparates ist im Abschnitt Voltameter beschrieben.

Aus dem Gewicht der verdampften Flüssigkeit (g) und der Gewichtsabnahme (G) des Voltameters kann man leicht den Dampfdruck der Flüssigkeit (p) berechnen. Der Druck des Gas- und Dampfgemenges beim Austritt aus dem Verdampfungsgefäss sei B (in vielen Fällen wird B gleich oder nahezu gleich dem Atmosphärendruck sein). Dann gilt die Beziehung $\frac{p}{B} = \frac{D}{K + D}$, wo D die Anzahl Mole Dampf, K die Mole Knallgas bedeutet. Bezeichnet man mit m das Molekulargewicht der Flüssigkeit (im Dampfzustand und berücksichtigt man, dass aus 18.01 g Wasser 1½ Mole Knallgas

¹⁾ Für angenäherte (etwa $\pm 2\%$) Bestimmungen grösserer Gasmengen sind kontrollierte Gasuhren sehr brauchbar. Der Gasstrom muss innerhalb der Grenzen liegen, für die die Gasuhr bestimmt ist.

²⁾ Dolezalck, Zeitschr. physik. Chem. 26, 321 (1899).

³⁾ Gahl l. c.

($H_2 + \frac{1}{2} O_2$) entstehen, so hat man $D = \frac{g}{m}$ und $K = 0.0833 G$; folglich

$$p = B \frac{g/m}{0.0833 G + g/m}$$

Das statische Verfahren besteht in der Messung der Zunahme des Druckes oder Volumens, welche eine gemessene Menge Luft erfährt, wenn sie mit der fraglichen Flüssigkeit in Berührung kommt. Es giebt nur sehr schwierig zuverlässig Resultate, so dass es nicht eingehend beschrieben zu werden braucht. Gewöhnlich bringt man in den Gasraum ein mit der Flüssigkeit möglichst gefülltes zugeschmolzenes Kügelchen, welches man, nachdem Druck, Volum und Temperatur des reinen Gases gemessen worden sind, durch Erwärmung sprengt, worauf man nach Verlauf der erforderlichen Zeit die von der Form des Apparates abhängt, die drei Werte von neuem misst. Reduziert man die erste Messung auf das Volum und die Temperatur der zweiten, so giebt der Druckunterschied den gesuchten Dampfdruck. Das Verfahren ist also im wesentlichen identisch mit dem auf Seite 172 beschriebenen, nur dass das Verdampfen nicht im Vakuum, sondern in einem Gasraum erfolgt.

Man erhält sichere Ergebnisse, wenn man durch eine zwischengeschaltete Temperaturerhöhung Übersättigung hervorgebracht hatte, und dann abkühlt. Auf Lösungen ist das Verfahren nicht anzuwenden.

Feste Stoffe setzen sich mit Gasen in Bezug auf ihre Dämpfe nur langsam ins Gleichgewicht, so dass das dynamische Verfahren nur mit grosser Vorsicht, unter Anwendung eines sehr langsamen Gasstromes und unter Vorsorge für sehr ausgiebige Berührung mit dem Gase Anwendung finden kann. Hier wird man also vielfach zur statischen Methode greifen müssen.

In dem besonderen, ziemlich häufigen Falle, dass der vom festen Körper ausgesendete Dampf Wasserdampf ist (krystallwasserhaltige Salze u. dgl.) kann man mit Nutzen von den Methoden der Hygrometrie Gebrauch machen, indem man einen begrenzten Luftraum durch längere Berührung mit dem Stoffe auf den fraglichen Dampfgehalt bringt, und diesen entweder durch Bestimmung des Thaupunktes, oder besser durch Anbringung eines Haarhygrometers auf seine „relative Feuchtigkeit“ prüft. Es ist bei solchen Versuchen besonders darauf zu achten, dass die zwei verschiedenen Hydrate des Salzes (allgemeiner: die genügende Anzahl Phasen)

zugegen sind. Man wendet daher gröblich zerstoßenes Krystallpulver an, das etwa zur Hälfte verwittert ist.

Lösungen in Flüssigkeiten. Gase. Wenn ein Gas im Gaszustande und im gelösten Zustande das gleiche Molekulargewicht hat, so erfolgt die Lösung in Flüssigkeiten proportional dem Drucke oder der Konzentration des Gases, und man definiert daher die Löslichkeit am besten als das Verhältniß der Konzentrationen des Gases in der Flüssigkeit (c_f) und in der Gasphase (c_g) oder — was auf dasselbe heraus kommt als das Verhältniß des Volums des aufgenommenen Gases zu dem der aufnehmenden Flüssigkeit. Ist ersteres v_g , letzteres v_f , so ist die Löslichkeit l

$$l = \frac{c_f}{c_g} = \frac{v_g}{v_f}$$

Die Löslichkeit l ist eine Funktion der Temperatur, indem sie mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt, aber keine des Druckes, wenigstens innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Gasgesetze. Sie hängt im übrigen von der Natur des Gases wie von der der Flüssigkeit ab.

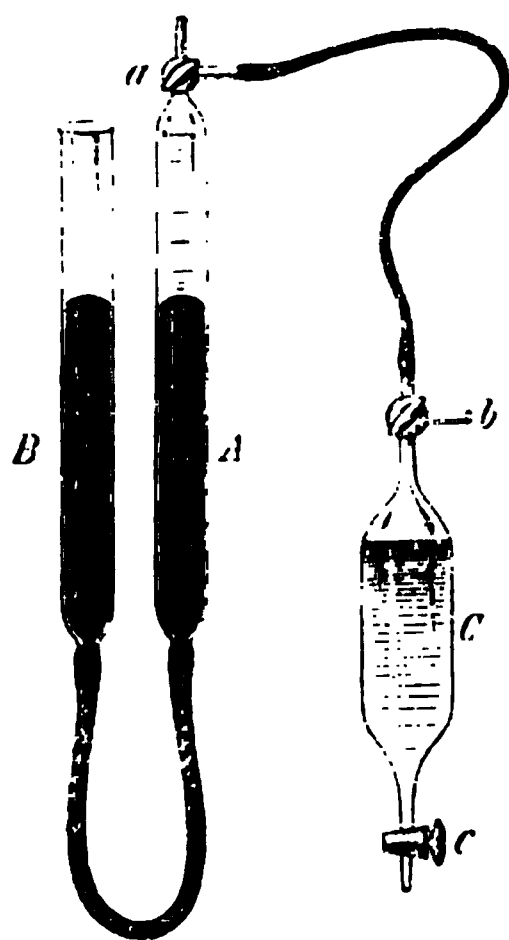


Fig. 176.

Zur Messung der Löslichkeit von Gasen sind verschiedene Apparate angegeben worden, von denen der Fig. 176 gezeichnete nicht nur bequemer und genauer in der Anwendung ist, als die anderen, sondern auch den Vorzug besitzt, dass die Flüssigkeit nicht mit Quecksilber in Berührung kommt.

Die kalibrierte Messröhre A mit Niveauröhr B (oder der Apparat Fig. 99) hat oben einen Dreiweghahn, durch den sie einerseits mit der Gasquelle, andererseits mit einer biegsamen Kapillare, die in den meisten Fällen aus Blei oder Stahl mit Bleiumhüllung bestehen kann¹⁾, verbunden ist. Die Kapillare wird in das obere Rohr des Absorptionsgefäßes C gekittet²⁾; C trägt oben gleichfalls einen Dreiweghahn, unten einen gewöhnlichen Hahn mit kapillar ausgezogener Spitze und wird mit der gasfreien Flüssigkeit völlig gefüllt (s. w. u.).

¹⁾ Vergl. Seite 184 Anm. 2.

²⁾ Hierzu scheint sich Metallkitt mit einem Überzug von Harzkitt zu eignen.

Um eine Bestimmung auszuführen, wird die Messröhre ganz mit der Sperrflüssigkeit (Quecksilber, in gewissen Fällen Wasser) gefüllt, dann wird die Gasquelle oben angebracht, und zunächst durch passende Stellung der Dreiweghähne die biegsame Kapillare mit dem Gas durch Verdrängen gefüllt. Dann schliesst man den Dreiweghahn an dem Absorptionsgefäss völlig, und stellt den am Messrohr so, dass das Gas in dieses treten kann. Nach einiger Zeit wird Volum, Temperatur und Barometerstand abgelesen, worauf man die Hähne so stellt, dass der Gasinhalt der Röhre mit dem Absorptionsgefäss in Verbindung steht. Unter Hebung des Niveaurohres öffnet man den unteren Hahn des Absorptionsgefässes und lässt von dem Inhalt eine mittelst eines Messkölbchens genau bestimmte Menge (etwa 20 ccm) austreten. Nun wird der untere Hahn geschlossen und unter regelmässigem Schütteln die Absorption bewerkstelligt. Man folgt mit dem Niveaurohr der Volumverminderung im Messrohr, bis auch bei andauerndem Schütteln das Volum sich nicht mehr vermindert.

Da die Löslichkeit sich mit der Temperatur ändert (etwa 1% pro Grad), so bringt man das Schüttelgefäss am besten in einen Thermostaten (bis dicht an den oberen Dreiweghahn). Um eine Berührung des unteren Hahnes mit der Thermostatenflüssigkeit zu verhindern, stülpt man mittelst eines geschlitzten Gummistopfens ein Becherglas darüber. Beim Schütteln muss man das Absorptionsgefäss schräg halten, damit keine Flüssigkeitströpfchen in den Dreiweghahn und an die Kittstelle gelangen.

Je nach den Bedingungen, unter denen gearbeitet wird, gelten für die Berechnung verschiedene Formeln. Wenn die absolute Temperatur der Bürette am Anfang (${}_B T_a$) und am Ende des Versuchs (${}_B T_e$) verschieden ist und ebenso der Barometerstand (H_a resp. H_e), ferner das Gas in der Bürette mit den Flüssigkeitsdämpfen gesättigt war, (deren Partialdruck bei der Temperatur T mit p_1) bezeichnet werden soll, so gilt für die Löslichkeit l des Gases bei der Schluss-temperatur des Absorptionsgefässes (resp. der Thermostatentemperatur) ${}_A T$ die Formel:

$$l_{{}_A T} = \frac{{}_B l_a \frac{H_a - p_{{}_B T_a}}{H_e - p_{{}_A T}} \cdot \frac{{}_A T}{{}_B T_a} - {}_B V_e \frac{H_e - p_{{}_B T}}{H_e - p_{{}_A T}} \cdot \frac{{}_A T}{{}_B T_e} - {}_A V}{V_f}$$

Hier bedeutet ${}_B V_a$ das Anfangsvolum, ${}_B V_e$ das Endvolum des Gases in der Bürette, ${}_A V$ den Gasraum im Absorptionsgefäss und V_f das Flüssigkeitsvolum.

Ändert sich weder Barometerstand (H) noch die Bürettentemperatur (${}_BT$) während des Versuchs und füllt man die Bürette mit trockenem Gas, so vereinfacht sich die Formel wesentlich. (Man muss aber dann darauf achten, dass das Gas nur aus der Bürette in das Absorptionsgefäss tritt, nie in umgekehrter Richtung.)

$$l_{AT} = \frac{({}_BV_a - {}_BV_e) \frac{H}{H - p_{AT}} \cdot \frac{{}_AT}{{}_BT} - {}_AV}{V_{fl.}}$$

Um nach dieser Methode die grösstmögliche Genauigkeit zu erzielen, muss man die Messröhre und das Absorptionsgefäss sachgemäss wählen. Bei Gasen, die nur wenig absorbiert werden, wie Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff wird man ein schmales Messrohr und ein grosses Absorptionsgefäss nehmen, bei Kohlendioxyd, Stickoxydul und ähnlichen Gasen umgekehrt. Die Löslichkeit der ersteren ist rund 0.3, die der letzteren annähernd 3.

Die Fehler der Messung werden wesentlich durch den Dampfdruck des Lösungsmittels bedingt, können aber bei sauberem Arbeiten unter 1% der Löslichkeit herabgedrückt werden. Vergl. Just, Zeitschr. physik. Chem. 37, 342 (1901), wo auch ältere Litteratur;

Skirrow, daselbst (1902). Bei sehr leicht löslichen Gasen, z. B. NH_3 u. s. w., muss der Erniedrigung des Dampfdrucks des Lösungsmittels durch das gelöste Gas Rechnung getragen werden. Man analysiert dann am besten sowohl die Gas-, wie die Flüssigkeitsphase (s. w. u.).

Die Herstellung gasfreier Flüssigkeiten ist eine nicht ganz leichte Arbeit. Man verbindet den Kochkolben K

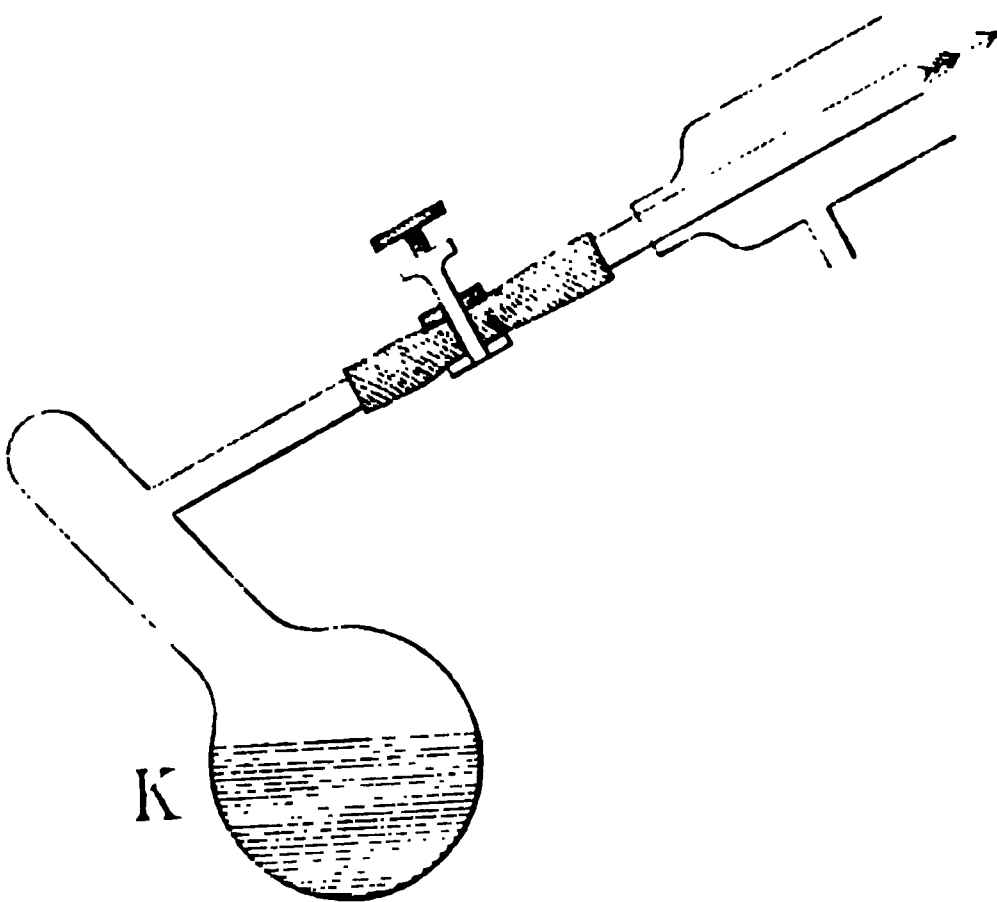


Fig. 177.

(Fig. 177) durch einen dickwandigen Gummischlauch mit übergescho-benem Schraubenquetschhahn unter Zwischenschaltung eines Rück-flusskühlers mit einer Wasserluftpumpe und kocht unter vermindertem Drucke so lange aus, bis sich beim Schütteln das metallische Klappern hören lässt, welches für gasfreie Flüssigkeiten charakteristisch ist.

Alsdann wird der Hahn geschlossen, der Kühler abgelöst und an seine Stelle das zu füllende Absorptionsgefäß gebracht. Nachdem dieses so vollständig wie möglich leer gepumpt ist, wird der Hahn zum Kochkolben geöffnet, und die Flüssigkeit durch Höherstellen oder schwaches Erwärmen des Kolbens in das Absorptionsgefäß getrieben, worauf dieses geschlossen wird.

Bei Flüssigkeiten, welche Kautschuk angreifen, müssen Gummischlauch und Quetschhahn durch Schliff und Glashahn ersetzt werden, was verschiedene Unbequemlichkeiten zur Folge hat. Man kann sich häufig dadurch helfen, dass man ein aufrechtes cylindrisches Siedegefäß *A* (Fig. 178) anwendet, welches mittelst des Schliffes *a* mit dem Rückflusskühler (*B*) verbunden ist. Nach dem Auskochen lässt man *A* erkalten, während die Luftpumpe in Betrieb ist. Darauf lässt man vorsichtig Luft ein und senkt gleich darauf ein Rohr, das in der Fig. 179 angedeuteten Weise mit dem unteren Hahn des Absorptionsgefäßes verbunden ist, bis zum Boden des Siedegefäßes und füllt das Absorptionsgefäß durch Auspumpen mit der Flüssigkeit. Vermeidet man bei diesen Operationen das Schütteln des Siedegefäßes, so bleibt die aufgesogene Flüssigkeit luftfrei.

Das heftige Stossen der Flüssigkeit beim Auskochen kann durch Anwendung eines elektrischen Siederleichterers vollkommen vermieden werden.

Chemische Methoden. In allen Fällen, wo es einfache und genaue analytische Methoden giebt, kann man gelöste Gasmengen dadurch bestimmen, dass man mittelst längeren Schüttelns oder Durchleitens die Flüssigkeit mit dem Gase sättigt und dann in einem gemessenen Teile derselben den Gehalt bestimmt. Solche Methoden sind für Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Chlor, Chlorwasserstoff etc. anwendbar. Soll die Sättigung unter geringerem Druck, als dem der Atmosphäre erfolgen, so benutzt man Gasmenge, in welchen man den Teildruck des fraglichen Gases so klein wie man will machen kann.

Allerdings ist es nicht leicht, die erforderlichen grösseren Gas- mengen von gleichförmiger Zusammensetzung in Betrieb zu setzen,

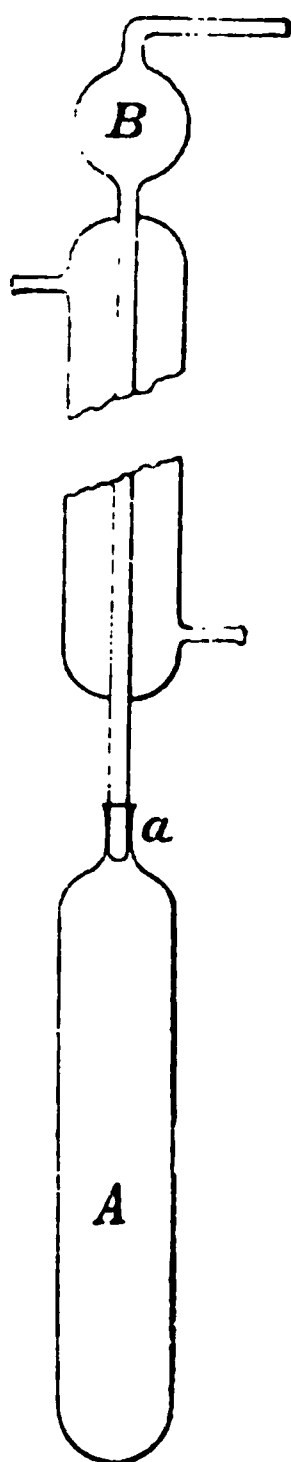


Fig. 178.

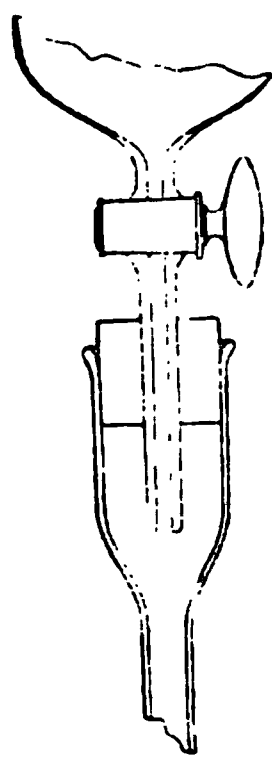


Fig. 179.

da durch das anzuwendende Sperrwasser sehr leicht Änderungen im Mengenverhältnis eintreten.

Umgekehrt kann man häufig die Gasphase bequemer analysieren, und kann dann — was häufig sehr wichtig ist — den Teildruck eines flüchtigen Bestandteils über einer gegebenen Lösung bestimmen. Bei der dynamischen Methode der Mitführung durch ein indifferentes Gas macht man hierbei wieder von dem Satze Gebrauch, dass der Teildruck der einzelnen Komponenten eines flüssigen Gemisches in einem indifferenten Gase gleich dem im Vakuum ist.

Wegen der möglichen Konzentrationsänderung an der Oberfläche wird man hier darauf zu achten haben, dass die Zusammensetzung der Lösung sich nicht ändert und dass das Gleichgewicht wirklich erreicht ist (vergl. Seite 271).

Die Analyse des Dampfgemenges kann in mannigfacher Weise vorgenommen werden: Salzsäuredämpfe werden in Wasser geleitet und titriert, oder durch die Leitfähigkeitszunahme gemessen; Alkoholdämpfe über wässrigen Lösungen werden mit Kupferoxyd verbrannt und das Kohlendioxyd gewogen etc.

Man kann ferner die gegebene Lösung des flüchtigen Stoffes häufig einfach destillieren (indem man durch Druckänderung den Siedepunkt auf die gewünschte Temperatur bringt) und aus der Zusammensetzung des Dampfes — d. h. des Destillats — und dem Totaldruck die Teildrucke der Komponenten erfahren. Voraussetzung ist, dass die Kondensation genügend vollständig ist und dass so wenig abdestilliert wird, dass die Zusammensetzung des Rückstandes sich nicht merklich ändert. Vergl. z. B. Zawidsky, Zeitschr. physik. Chem. 35, 129 (1900), wo ausführliche Litteratur, ebenso Ebersole, Journ. of phys. chem. 5, 254 (1901).

Bei einigermaßen konzentrierten Lösungen fällt der Unterschied zwischen „Lösungsmittel“ und „Gelöstem“ fort, auch verliert die Seite 274 definierte „Löslichkeit“ ihre Anwendbarkeit. Man drückt die Versuchsergebnisse je nach Bedarf verschieden aus. In theoretischer Hinsicht ist häufig von Bedeutung das Verhältnis der Molenbrüche von Flüssigkeit und Dampf, also $\left(\frac{\text{Mole } A}{\text{Mole } A + \text{Mole } B} \right)$

im Dampfe zu $\left(\frac{\text{Mole } A}{\text{Mole } A + \text{Mole } B} \right)$ in der Flüssigkeit.

Flüssigkeiten in Flüssigkeiten. Im Falle begrenzter Löslichkeit bilden sich beim Durchschütteln zweier Flüssigkeiten stets zwei Lösungen, eine der Flüssigkeit *A* in *B*, die andere der Flüssigkeit *B* in *A*. Diese Lösungen haben bei gegebener Temperatur

eine von dem Verhältnis beider Flüssigkeiten unabhängige Zusammensetzung¹⁾, die erst dann veränderlich wird, wenn eine der Flüssigkeiten in so geringer Menge vorhanden ist, dass sie sich vollständig in der anderen auflösen kann. Dies tritt ein, wenn das Verhältnis beider Flüssigkeitsmengen kleiner ist, als das in der gesättigten Lösung.

Die Herstellung solcher Lösungen ist eine leichte, da bei der Möglichkeit, zwei Flüssigkeiten durch Schütteln auf das innigste zu mischen, die gegenseitige Lösung sehr bald bis zur Sättigung gebracht werden kann. Schwieriger pflegt die Analyse zu sein, und deshalb ist es zweckmässig, synthetisch zu verfahren, indem man zu einer gewogenen Menge der Flüssigkeit *A* solange von *B* setzt, bis eine klare Lösung erreicht ist; in entsprechender Weise bestimmt man den anderen Sättigungszustand.

Da die Zusammensetzung der gesättigten Lösung von der Temperatur in hohem Masse abhängig zu sein pflegt, kann man auch so verfahren, dass man gewogene Mengen beider Flüssigkeiten in ein Rohr einschmilzt, durch passende Temperaturänderungen eine homogene Lösung erzeugt, und nun die Temperatur aufsucht, bei welcher eben Trübung eintritt. Letztere Erscheinung lässt sich meist schärfer beobachten, als die völlige Aufhellung. Durch die Bestimmung einer Reihe zusammengehöriger Temperaturen und Zusammensetzungen erhält man die Punkte einer entsprechenden Kurve, aus der sich die Zwischenwerte entnehmen lassen.

Über die Technik derartiger Versuche vergl. Rothmund, Zeitschr. physik. Chem. 26, 433 (1898), wo auch ausführliche Literaturangaben.

Feste Stoffe in Flüssigkeiten. Der am häufigsten untersuchte Fall ist der der Löslichkeit fester Stoffe in Flüssigkeiten.

Wenn die experimentellen Ergebnisse derartiger Bestimmungen Wert haben sollen, so ist es wichtig, dass das Gleichgewicht zwischen dem Bodenkörper, d. h. dem ungelösten festen Stoff und der Lösung, hinreichend definiert ist. Hierzu gehört in erster Linie Berücksichtigung des „Phasengesetzes“, also Berücksichtigung der Anzahl der unabhängigen Bestandteile, der Anzahl der Phasen, der Temperatur und (seltener) des Druckes. Es müssen ferner die Bodenkörper selbst hinreichend charakterisiert sein, denn z. B. polymorphe Formen desselben festen Stoffes, ferner die verschiedenen Hydrate desselben

¹⁾ Bei der sog. kritischen Lösungstemperatur werden beide Lösungen in allen Beziehungen identisch.

Salzes haben eine verschiedene Löslichkeit. Zu den massgebenden Eigenschaften des Bodenkörpers gehört auch seine Korngrösse, da streng genommen jeder Korngrösse eines Stoffes eine andere Löslichkeit zukommt¹⁾, doch sind weitere eingehende Untersuchungen über den Einfluss dieses Umstandes erforderlich.

Bei der Auflösung fester Stoffe in Flüssigkeiten pflegt die Erreichung eines Sättigungszustandes längere Zeit zu erfordern, insbesondere, weil beim Zusammenbringen des feingepulverten festen Stoffes mit dem Lösungsmittel die feinsten Teilchen, welche die meisten Oberfläche bieten, vor den anderen aufgelöst werden, und zum Schluss, wo wegen der nahezu vollständigen Sättigung ohnedies die weitere Lösung immer langsamer erfolgt, nur gröbere Körnchen mit relativ geringer Oberfläche vorhanden sind. Auch ist der Lösungsvorgang häufig mit chemischen Veränderungen verknüpft (z. B. bei Doppelsalzen), die nur langsam ablaufen. Man muss es sich daher zur Regel machen, in die fast gesättigte Lösung nochmals fein geriebenes Material zu bringen, um die Sättigung zu vollenden. Hierbei ist allerdings Vorsicht wegen des Einflusses der Korngrösse erforderlich, welcher bei feinster Zerteilung am grössten ist. Geht die Korngrösse über 0.1 mm hinaus, so wird dieser Einfluss meist zu vernachlässigen sein.

Die Massnahmen zur Sicherung der Sättigung sind um so notwendiger, je niedriger die Temperatur ist, weil die Geschwindigkeit des Lösungs- und Sättigungsvorganges sehr schnell mit steigender Temperatur wächst, mit sinkender abnimmt. Daher genügt bei Temperaturen über 40° oder 50° häufig ein relativ kurzes Bewegen im Schüttelapparate.

Zur Sicherheit wird man aber wenn irgend möglich stets den Sättigungspunkt von zwei Seiten zu erreichen suchen, ferner wird man von Zeit zu Zeit Analysen der Lösung ausführen, um aus der Geschwindigkeit, mit der sich die Lösung ändert, Schlüsse auf die Entfernung vom Gleichgewicht zu ziehen²⁾.

Da die Löslichkeit meist in hohem Masse von der Temperatur abhängig ist, so muss während der stets längere Zeit dauernden Sättigung ein Thermostat angewendet werden. Um den Sättigungsprozess zu beschleunigen, muss dauernd geschüttelt oder gerührt werden. Man versieht entweder das ruhende Gefäss mit einem

¹⁾ Vergl. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 34, 405 (1900), Hulett, daselbst 37, 385 (1901).

²⁾ Vergl. Zeitschr. physik. Chem. 14, 112 (1894); Zeitschr. Elektrochem. 6, 57 und 141 (1899).

Rührer und zwar entweder einem auf- und niedergehenden, oder einem rotierenden nach Fig. 53. Im letzten Fall nimmt man die Achse geneigt, wie in Fig. 180 angedeutet ist. Über andere Formen von rotierenden Rührern siehe Zeitschr. physik. Chem. 17, 153 (1895).

Im allgemeinen ist es besser, die Flaschen mit der Lösung in Bewegung zu halten.

Eine Vorrichtung, um dies zu erreichen nebst Thermostat, ist nach Noyes, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 606 (1892) bestehend in Fig. 181 dargestellt, eine andere, für kleinere Gefäße geeignete, nach Schröder, Zeitschr. f. physik. Chem. II, 454 (1893) in Fig. 182. Die Anordnung Fig. 183 (Küster, Zeitschr. physik. Chem. 17, 362 (1895) zeichnet sich durch sehr leichte Ausführbarkeit aus.

Die im hiesigen Laboratorium benutzte Befestigungsweise der Gefäße an der Rotationsachse *A* ist in Fig. 184 abgebildet. Alle diese Einrichtungen sind ohne weiteres verständlich.

Die Gläser mit den Lösungen werden am besten zugeschmolzen. Nächst dem sind Kautchukstopfen zu verwenden, welche sicherer wasserdicht halten, als eingeschliffene Glasstopfen. Sowohl Gummi- wie Glasstopfen versieht man mit einer Schutzkappe aus Gummi.

Nach erreichter Sättigung muss die Zusammensetzung der Lösung bestimmt werden. Bei schwer löslichen Stoffen kann das häufig einfach derart gemacht werden, dass man von gewogenen Mengen festen Stoffes und Lösungsmittel ausgeht

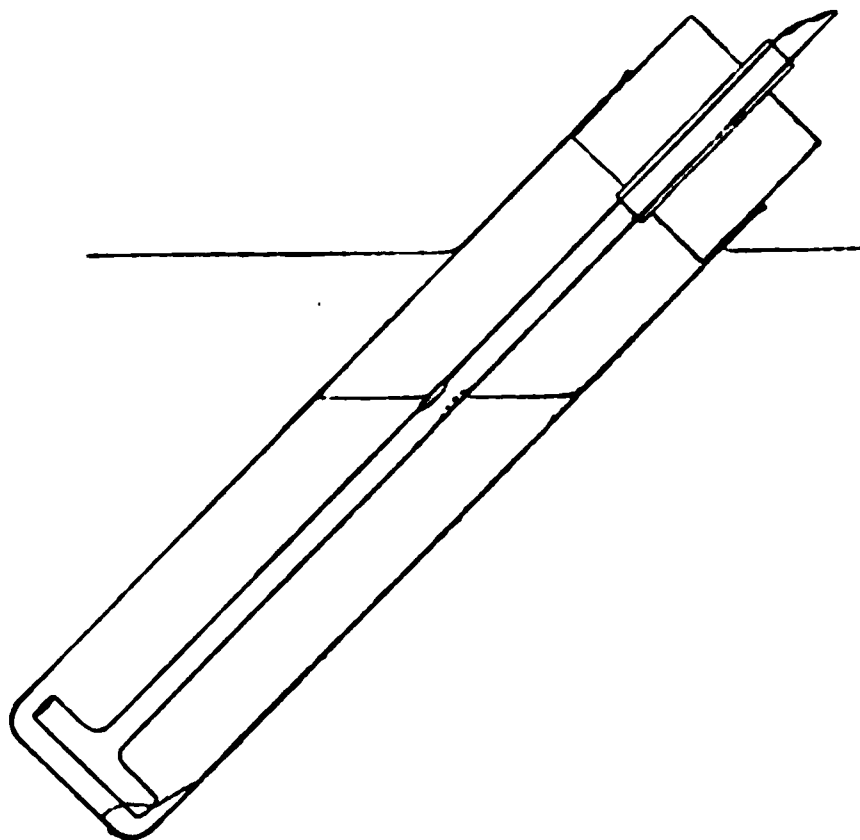


Fig. 180.

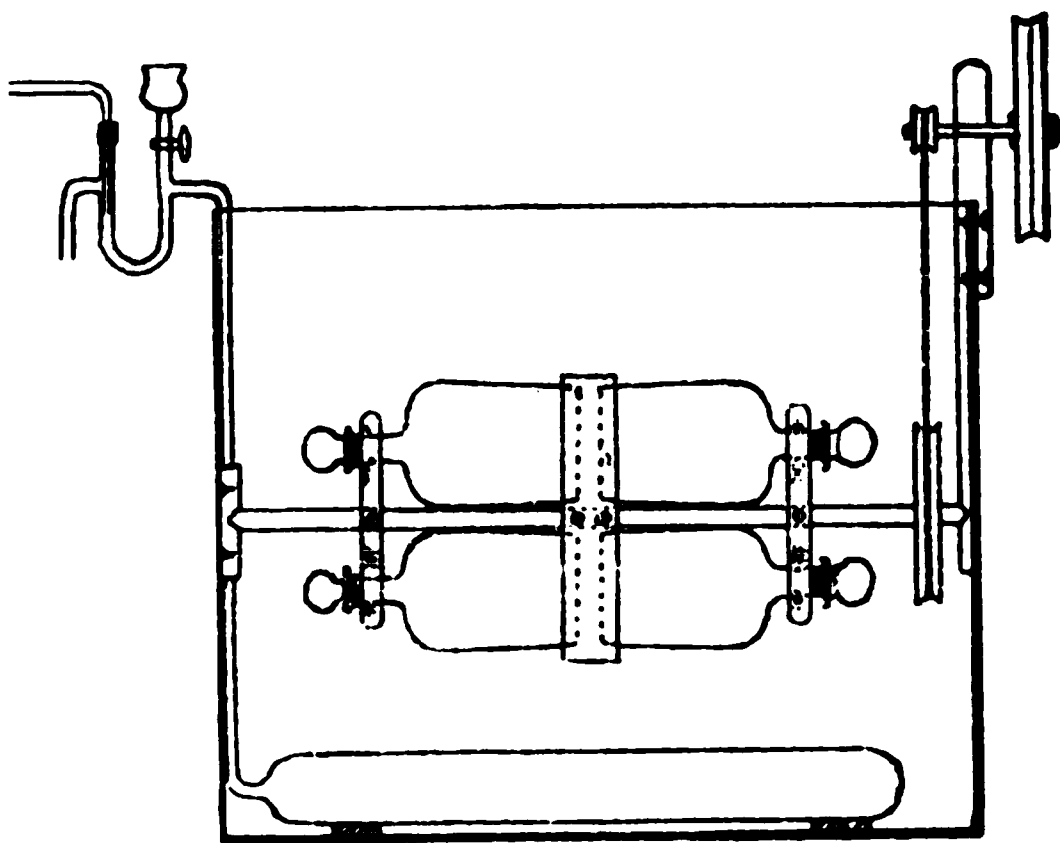


Fig. 181.

und durch Filtration im Gooch'schen Tiegel¹⁾ die Gewichtsabnahme des festen Stoffes ermittelt. Dies Verfahren ist bei höheren Temperaturen schwierig. Meist lässt man bei konstant erhaltener Tem-

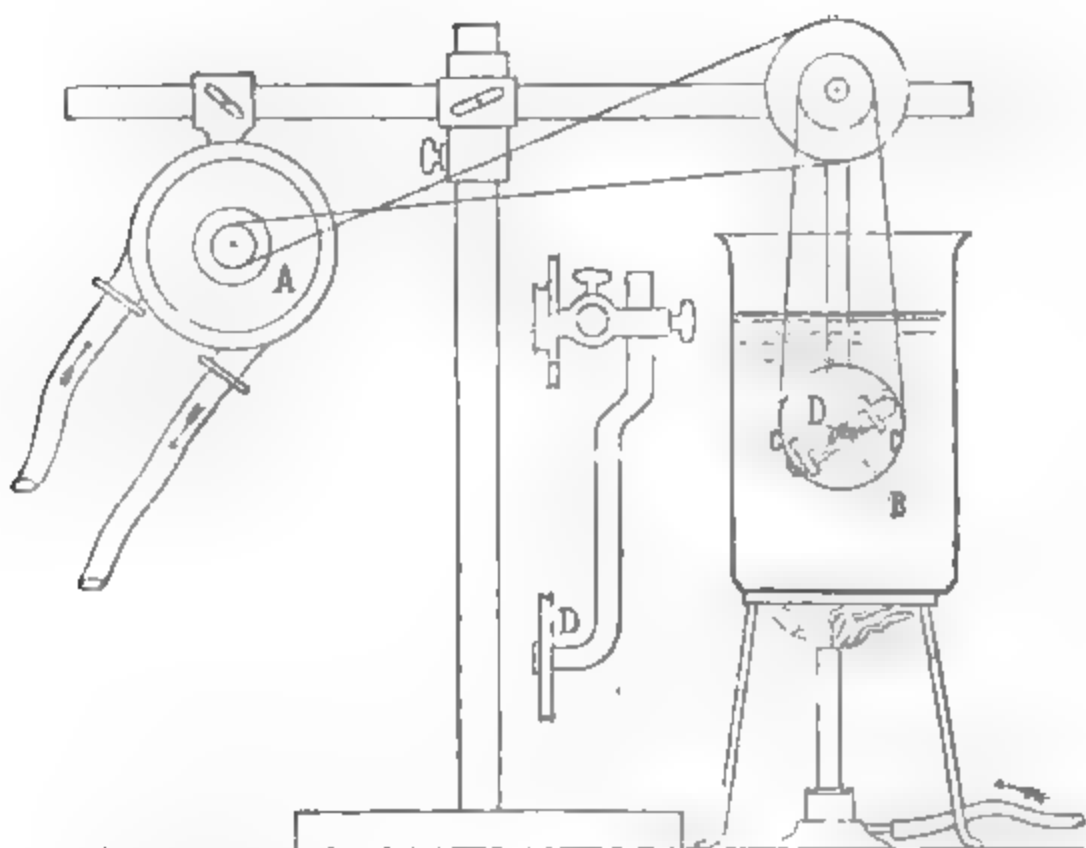


Fig. 182.

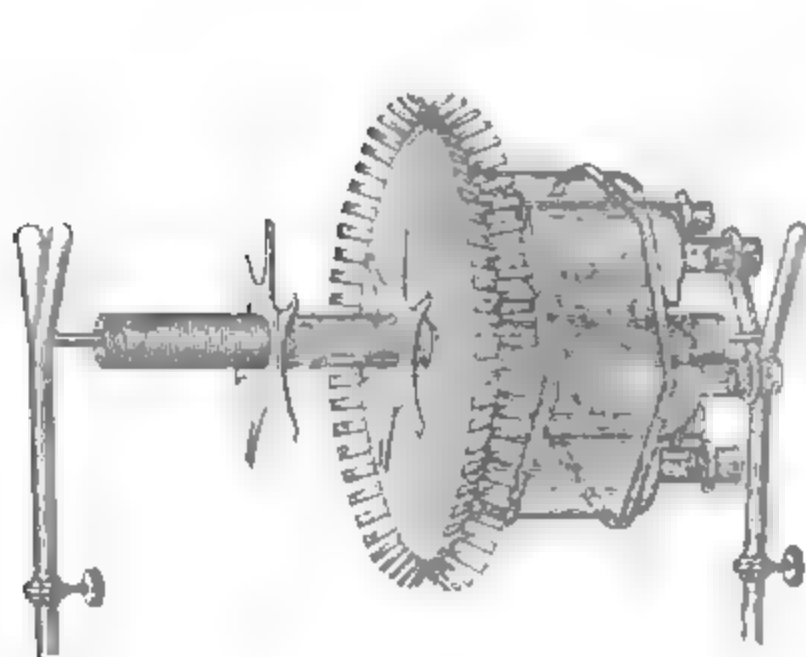


Fig. 183.

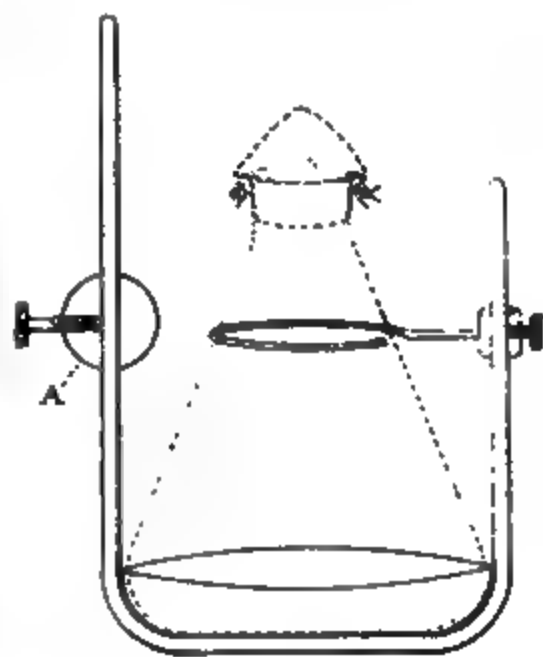


Fig. 184.

peratur absitzen, und entnimmt dem klaren Anteil mittelst einer Pipette oder eines Hebers die zur Analyse erforderliche Menge, deren Gewicht bestimmt wird. Um aufgewirbelte feste Teilchen

¹⁾ Paul, Zeitschr. anal. Chem. 31, 541 (1892).

abzuhalten, kann man die Mündung der Pipette resp. des Hebers mit Watte oder mehrfacher feinmaschiger Platingaze umbinden, oder mit einem Filtrierröhrchen versehen, das mit Watte, Asbest oder Glaswolle gefüllt ist¹⁾. Gelatinöse Niederschläge werden durch „Glasgewebe“ filtriert.

Um die Pipette gleichzeitig zum Wägen der entnommenen Lösung benutzen zu können, giebt man ihr die von Landolt vorgeschlagene Gestalt (Fig. 185), oder die nach demselben Grundgedanken gebildete einfachere Form (Fig. 78, Seite 132). Bei höheren Temperaturen und bei flüchtigen Lösungsmitteln benutzt man geschlossene, vorher ausgepumpte Pipetten von der Gestalt (Fig. 186). Der obere Hahn kann gespart werden, wenn der Hals der Pipette vor dem Leerpumpen jedesmal zugeschmolzen wird. Versieht man den Hals der Pipette mit einer Teilung, so kann man gleichzeitig die Dichte der gesättigten Lösung bestimmen. Die Pipette muss hierbei mit einem Mantel versehen werden, durch den Wasser von Thermostaten-temperatur fließt.



Fig. 185.

Die Analyse der Lösung kann man in allen Fällen, wo man durch Verdampfen des Lösungsmittels einen gut definierten Rückstand erhält, durch die Rückstandsbestimmung ausführen. Handelt es sich um organische Stoffe in leicht flüchtigen Lösungsmitteln, so verdampft man in tarierten Gefäßen, am besten in weitmündigen Wägegläsern mit Stopfen, unter gelinder Erwärmung und in gutem Luftzuge; die Entfernung

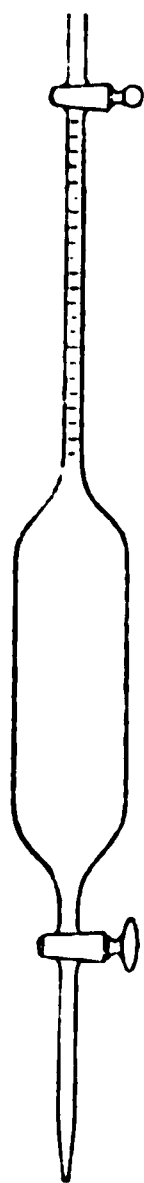


Fig. 186.

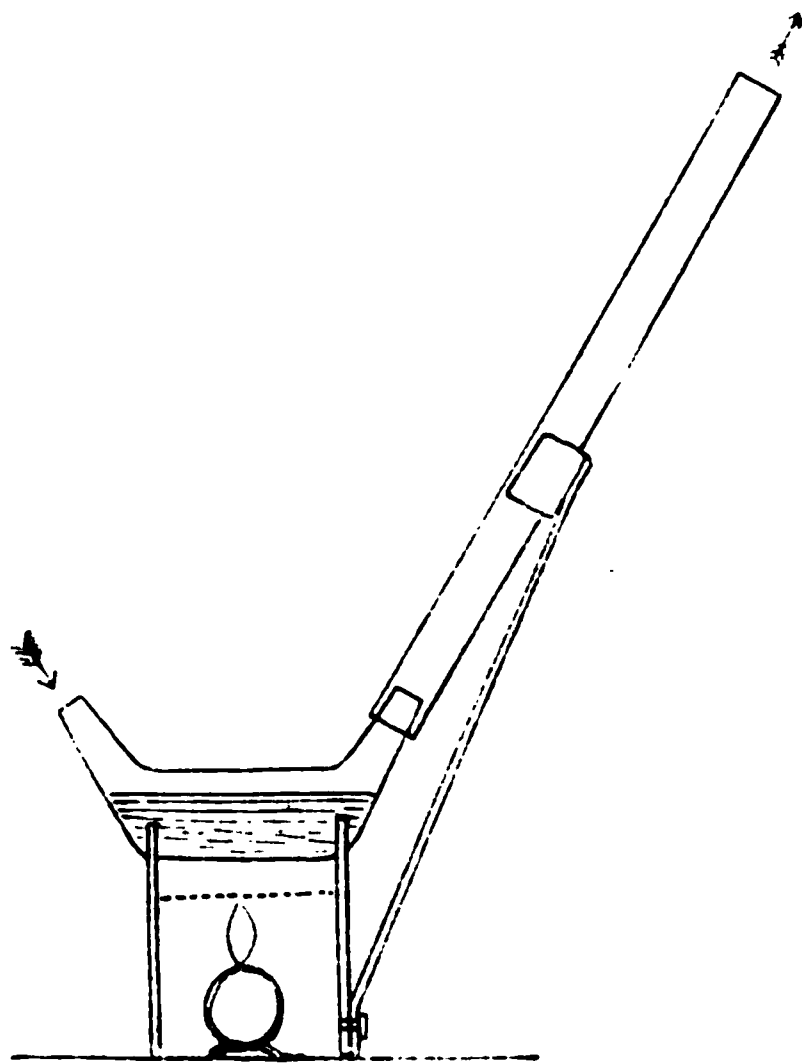


Fig. 187.

der letzten Anteile des Lösungsmittels ist indessen oft nur schwierig

¹⁾ Durch Adsorption kann die Zusammensetzung der ersten Flüssigkeitsanteile ein wenig geändert werden, doch ist der Fehler im allgemeinen klein, lässt sich überdies durch einfache Vorrichtungen leicht vermeiden.

zu erreichen. Es ist ferner zu beachten, dass manche Stoffe in den Dämpfen des Lösungsmittels leichter flüchtig werden. Wässrige Lösungen von Salzen, die höhere Temperatur vertragen, werden am besten in beiderseits weit ausgezogenen Röhren aus Kaliglas (Enten) von der Form, wie sie in Fig. 187 dargestellt ist, eingedampft. Da es sich gewöhnlich um eine grössere Anzahl gleichartiger Analysen handelt, stellt man aus einer mit feinen Brennlöchern versehenen, einerseits verschlossenen messingenen Röhre und einem länglichen Kasten aus Blech mit Einlagen von Drahtnetz einen kleinen Ofen zusammen, dessen Längsseiten man mit Einschnitten für die „Enten“ versieht. Diese werden einerseits mit einer lose übergeschobenen Zugröhre versehen, wodurch die Verdampfung sehr beschleunigt wird; in die Fuge zwischen der Ente und ihrem Zugrohr klemmt man ein Streifchen Filtrierpapier, um das verdichtete Wasser zu entfernen. Die Flammen werden so niedrig gehalten, dass kein Sieden eintritt. Nachdem alle sichtbare Flüssigkeit verdampft ist, erhitzt man stärker, wobei die Form der „Enten“ jedem Verlust durch Verspritzen, welches fast regelmässig eintritt, erfolgreich vorbeugt. Hat man die Enten vorher mit Wasserdampf ausgekocht, so behalten sie ihr Gewicht während des Gebrauches innerhalb einiger Zehntelmilligramme bei.

Salze, welche beim Trocknen leicht zersetzt werden, wie Chlormagnesium und dergleichen, werden besser analytisch bestimmt; Chloride beispielsweise durch Titrieren mit Silberlösung.

Ferner lassen sich in dem vorliegenden Falle, wo es sich häufig um reine Lösungen handelt, physikalische Methoden der Analyse mit grossem Vorteile anwenden. So kann man beispielsweise für eine Reihe verdünnter Lösungen des zu untersuchenden Stoffes die Beziehung zwischen Gehalt und spezifischem Gewicht an synthetisch hergestellten Lösungen ermitteln, die gesättigte Lösung durch Zusatz gewogener Wassermengen in das Gebiet jener Konzentrationen bringen und durch Bestimmung des spezifischen Gewichts derselben unter Benutzung einer aus den synthetischen Versuchen abgeleiteten Interpolationskurve den Gehalt der verdünnten und somit auch der konzentrierten Lösung ermitteln. Ein solches Verfahren wird namentlich dann empfehlenswert sein, wenn eine grosse Anzahl von Bestimmungen desselben Stoffes auszuführen ist.

Eine besonders elegante Gestalt gewinnt diese Methode der Gehaltsbestimmung unter Anwendung des versenkten Schwimmers (S. 146). Man stellt sich einen solchen von passendem spezifischen

Gewicht her, und aicht ihn, indem man in ein Glas eine gewogene Menge des Salzes bringt und Wasser zufügt, bis der Schwimmer schwebt. Eine Wägung des Glases giebt den entsprechenden Gehalt. Die zu untersuchende Lösung wird dann in das trockene Glas gebracht, der Schwimmer hinein gethan und nun wieder Wasser zugefügt, bis das Schweben eintritt. Das Gewicht der gesamten Lösung, multipliziert mit der ein für allemal ermittelten Gehaltszahl, ergibt unmittelbar die Menge des vorhandenen Salzes. Der einzige Umstand, welcher Vorsicht erfordert, ist die Einhaltung der gleichen Temperatur auf etwa 0.05 Grad.

Ebenso wie das spezifische Gewicht lässt sich jede andere leicht und genau messbare Eigenschaft, die mit dem Gehalt veränderlich ist, zur Gehaltsbestimmung benutzen, z. B. Siedepunkt, Kapillarität, Brechungskoeffizient u. s. w.

Bei sehr schwer löslichen Salzen wird insbesondere die Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Nutzen sein, da sie weit geringere Salzmengen genau bestimmen lässt, als die unmittelbare Analyse oder auch die Messung des spezifischen Gewichtes. Näheres im Kapitel: Elektrische Leitfähigkeit. Bei konzentrierteren Lösungen kann man auch hier derart verfahren, dass man für einen bestimmten Gehalt die Leitfähigkeit misst, und dann die gegebene Lösung soweit verdünnt, bis dieselbe Leitfähigkeit erreicht ist. Hängt man sog. Tauchelektroden in ein grösseres Becherglas, so kann man in diesem leicht die Verdünnung bis zu der bestimmten Leitfähigkeit vornehmen. Die Rechnung bleibt dieselbe wie beim versenkten Schwimmer. Auf die Temperatur muss man gleichfalls sorgsam achtgeben, da die Leitfähigkeit sich für jeden Grad um rund 2 % ändert. In vielen Fällen, wo andere Methoden versagen, kann endlich die Messung elektromotorischer Kräfte zur Analyse verwendet werden. Näheres im Kapitel: Elektromotorische Kraft.

Löslichkeitsbestimmungen bei höheren Temperaturen führt man in geschlossenen Gefässen aus, indem man für eine Reihe synthetischer Gemenge die Temperaturen bestimmt, bei denen der feste Stoff eben vollständig aufgelöst wird (vergl. Seite 279).

Die Ergebnisse von Löslichkeitsbestimmungen werden meist in Salzmengen auf 100 Teile Wasser tabellarisch und graphisch dargestellt, wobei die Temperatur auf der Abscissenachse, die Löslichkeit als Ordinate aufgetragen wird. Zweckmässiger ist meist eine der folgenden Darstellungen: Mole Salz auf 1000 g Wasser; oder Mole Salz auf 1000 ccm gesättigter Lösung; oder Mole Salz auf

1 Mol Wasser, resp. Mole Wasser auf 1 Mol Salz; oder Mole Salz auf 1 Mol Lösung, resp. Mole Lösung auf ein Mol Salz. Je nach dem speziellen Zweck der Untersuchung wird man die eine oder die andere Darstellung vorziehen. Dabei wird man gut thun, auch Stoffe mit Krystallwasser auf den wasserfreien Zustand zu berechnen, da der Krystallwassergehalt keine fest bestimmte Eigenschaft ist, sondern mit der Temperatur und anderen Umständen vielfach veränderlich erscheint.

Bestimmung von Ionenkonzentrationen durch Löslichkeitsverminderung. Die Löslichkeit eines schwerlöslichen Salzes wird durch einen Überschuss eines der Ionen vermindert. Kann das schwerlösliche Salz als praktisch vollständig dissociiert angesehen werden, so steht die Löslichkeitsverminderung in einfacher Beziehung zu der Konzentration des zugesetzten Ions. Man kann auf diese Weise die Konzentration eines bestimmten Ions auch in einem Gemenge angenähert ermitteln. Vergl.: Noyes und Abbot, Zeitschr. physik. Chem. 16, 125 (1895); ferner Noyes mit Schülern, daselbst Bd. 26 und 27, Arrhenius, daselbst 31, 221 (1899).

Bestimmung der Lösungswärme aus dem Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit. Für einigermassen schwerlösliche Stoffe besteht die theoretische Beziehung.

$$\log c_1 - \log c_2 = 0.219 \, Q. M. \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Hierin bedeutet c_1 und c_2 die Löslichkeiten bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 , \log den dekadischen Logarithmus, $+ Q$ die Wärmemenge in Kalorien (S. 194), welche von 1 g des Stoffes bei dem Lösevorgang aufgenommen wird, M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung. (Siehe nächstes Kapitel.) Da in der Gleichung nur das Löslichkeitsverhältnis auftritt, so ist es einerlei, in welchen Einheiten c ausgedrückt wird. Vergl. Polemik Van Laar-Noyes, Zeitschr. physik. Chem. 35, 11 (1900).

Löslichkeitsbestimmungen von veränderlichen Stoffen müssen auf Kosten der Genauigkeit um so rascher erfolgen, je grösser die Umwandlungsgeschwindigkeit ist¹⁾.

Erfolgt die Umwandlung in der Lösung, so wird man die Lösungsgeschwindigkeit durch Anwendung sehr grosser Oberflächen

¹⁾ Das gleiche gilt natürlich für alle Messungen an zeitlich veränderlichen Objekten. Vergl. Kapitel Chemische Dynamik.

(feines Pulver, heftiges Rühren) zu vergrössern, die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Lösung durch niedrige Temperatur (häufig auch durch Zusätze) zu verringern bestrebt sein.

Wandelt sich der feste Bodenkörper in eine stabilere feste Modifikation um, so ist die Umwandlungsgeschwindigkeit proportional der Oberfläche der stabileren Phase; man kann daher durch möglichst vollständiges Entfernen der letzteren die Umwandlung stark verlangsamen.

In allen derartigen Fällen wird man besonders sorgfältig darauf bedacht sein müssen, das (angenäherte) Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, um sich vor groben Fehlern zu bewahren.

Teilungskoeffizient eines Stoffes zwischen zwei nicht mischbaren Lösungsmitteln. Wenn der gelöste Stoff in beiden Lösungsmitteln das gleiche Molekulargewicht hat, so ist das Verhältnis der Konzentrationen innerhalb gewisser Grenzen unabhängig von der absoluten Konzentration und zwar (bei schwerlöslichen Stoffen) gleich dem Löslichkeitsverhältnis.

Der Teilungskoeffizient kann daher aus den Löslichkeiten in beiden mit einander im Gleichgewicht stehenden Lösungsmitteln bestimmt werden. Direkt bestimmt man ihn, indem man ein Gemenge der beiden Flüssigkeiten in einem Scheidetrichter mit dem Stoff schüttelt, die beiden flüssigen Phasen trennt und analysiert.

Kennt man den Teilungskoeffizienten, so kann man umgekehrt durch Ausschütteln mit einer zweiten nichtmischbaren Flüssigkeit die Konzentration des fraglichen Stoffes ermitteln. Vergl. z. B. Calvert, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 519 (1901), wo frühere Arbeiten von Nernst, Roloff, Jakowkin zitiert; Hantzsch und Vagt, daselbst **38**, 705 (1901).

Vierzehntes Kapitel.

Molekulargewichtsbestimmungen an Lösungen.

Allgemeines. Wenn man den Gehalt einer Lösung auf umkehrbare Weise ändert, so wird infolge der Änderung des osmotischen Druckes eine Arbeit geleistet, welche unter sonst gleichen Umständen für äquimolekulare Mengen gelöster Stoffe gleich gross ist. Auf diesem allgemeinen Satze beruhen sämtliche

Methoden der Molekulargewichtsbestimmung an Lösungen; sie geben also unmittelbar nur die Gesamtmolekularkonzentration der Lösung und erst indirekt das Molekulargewicht. Über die etwaige Bildung von Verbindungen mit dem Lösungsmittel entscheiden die „Molekulargewichtsbestimmungen“ mithin nicht.

Die verschiedenen Methoden unterscheiden sich von einander nur durch die verschiedenen Arten, die Konzentration der Lösung zu ändern, und beanspruchen dementsprechend verschiedene experimentelle Anordnungen. Von den sehr mannigfaltigen entsprechenden Methoden haben insbesondere zwei eine erhebliche praktische Bedeutung durch den Umstand erreicht, dass sie infolge ihrer Ausbildung in handlicher und sicherer Weise auch von Ungeübten ausgeführt werden können; es ist dies die Bestimmung der Änderung des Gefrierpunktes und der des Siedepunktes¹⁾.

Methode der Gefrierpunktserniedrigung. Der für den Zweck meist benutzte Apparat von Beckmann²⁾ (Ztschr. physik. Chem. 2, 638; 7, 323; 15, 656; 21, 239; G. Fuchs, Anleitung zur Molekulargewichtsbestimmung nach der „Beckmannschen“ Methode. Leipzig bei Engelmann [1895]. 41 Seit., Biltz, vergl. Seite 160) besteht aus einem starken Probierröhr *A* (Fig. 188) mit seitlichem Stutzen, welcher in einem etwa halb so langen, etwas weiteren Röhr *B* steckt, das als Luftmantel dient. Das Ganze ist an dem Deckel eines starkwandigen Glases *C* befestigt, welches eine Temperatur von einigen Graden unter dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels zu halten bestimmt ist, und

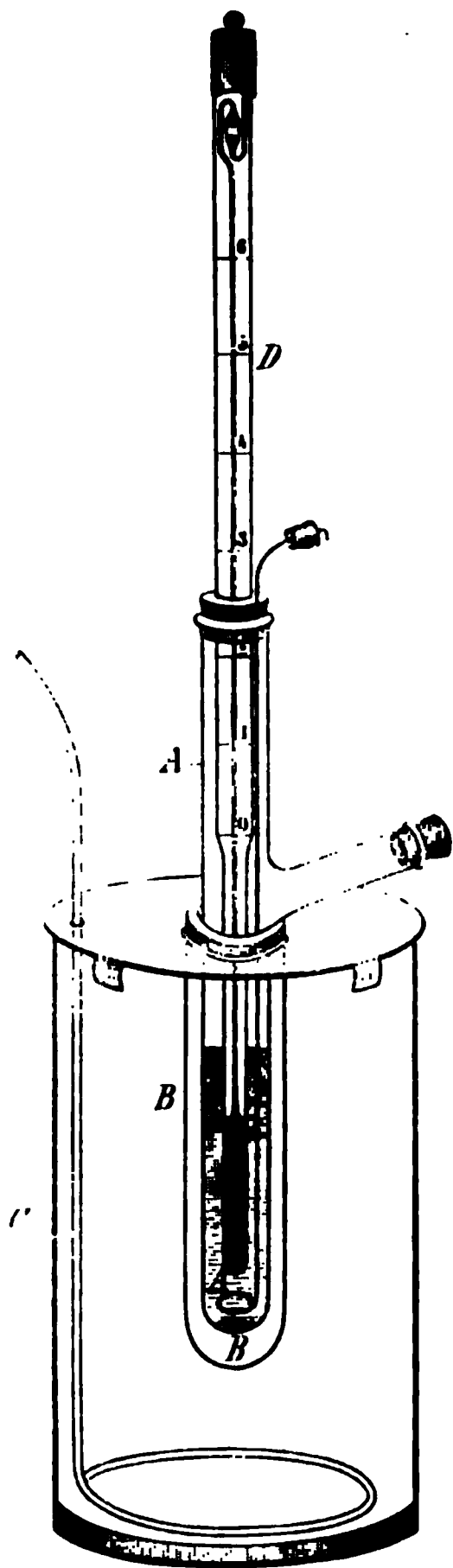


Fig. 188.

in entsprechender Weise mit Wasser, Eis, Kältemischungen u. s. w. gefüllt wird. Auf das innere Rohr wird ein zweimal durchbohrter Stopfen gesetzt, der das Thermometer trägt und den Rührer leicht

¹⁾ Über Methoden, die auf Löslichkeitsverminderung beruhen, siehe Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 6, 573 (1890) und Tolloczko, daselbst 20, 389 (1897).

²⁾ Von F. O. R. Götze, Glasbläser in Leipzig, in guter Ausführung geliefert.

beweglich durchtreten lässt. Zwecks leichter Beweglichkeit versieht man den Stopfen am besten mit einem Glas- oder Metallrohr, welches dem Rührerstiel als Führung dient. Der Rührer besteht entweder ganz aus Platin oder billiger aus einem gläsernen Stiel mit unten angeschmolzenem horizontalem Ring von starkem Platindraht. Man achte darauf, dass beim Rühren der Platinring nicht an der Thermometerkugel schleift. Das Thermometer ist meist in Hundertstelgrade geteilt und hat Vorrichtungen, die weiter unten genauer beschrieben sind.

Die Bestimmung besteht darin, dass eine gewogene Menge des Lösungsmittels in das Rohr *A* gebracht wird, worauf man das Bad auf eine Temperatur von einigen Graden unter den Schmelzpunkt desselben regelt. Durch unmittelbares Eintauchen des Gefäßes in das Bad¹⁾, nach Entfernung aus dem Luftmantel erniedrigt man die Temperatur bis zum angenähert bestimmten Gefrierpunkt des Lösungsmittels, reinigt das Gefäß von aussen, setzt es in den Luftmantel, der im Bade verblieben ist, lässt unter langsamem Rühren unterkühlen (etwa 0.5°) und leitet darauf durch kurzdauerndes heftiges Rühren oder mittelst des Impfstiftes (s. w. u.) das Gefrieren ein. Unter ständigem Rühren (ca. 1 Hub pro Sekunde) beobachtet man das Thermometer, welches vor jeder Ablesung durch Anklopfen erschüttert wird. Der Quecksilberfaden steigt erst rasch dann langsamer um schliesslich dauernd stehen zu bleiben. Ist das Lösungsmittel einheitlich, so bleibt diese Temperatur konstant und stellt den Schmelz- oder Gefrierpunkt des Lösungsmittels dar; anderenfalls fällt die Temperatur langsam in der Masse, als die Erstarrung fortschreitet.

Der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels wird wiederholt bestimmt, indem man jedesmal das entstandene Eis wieder schmilzt.

Hierauf nimmt man das Gefriergefäß heraus, bringt den zu untersuchenden Stoff in bestimmter Menge in die Flüssigkeit, löst ihn durch Rühren auf und wiederholt den Gefrierversuch in der beim reinen Lösungsmittel besprochenen Weise. Ebenso wie dort bestimmt man den Gefrierpunkt zunächst angenähert, unterkühlt um etwa $\frac{1}{2}^{\circ}$ und leitet darauf das Erstarren ein. Das Thermometer steigt wieder plötzlich, bleibt aber nicht konstant, sondern sinkt allmählich in der Masse, wie die Lösung durch Ausfrieren konzentrierter wird. Die höchste abgelesene Temperatur wird notiert. Die Differenz zwischen dem Gefrierpunkt des reinen

¹⁾ Wozu ein Loch im Deckel des Kältebades vorgesehen ist.

Lösungsmittels und dem der Lösung ist die Gefrierpunktserniedrigung.

Die Bestimmung wird (nachdem jedesmal das Eis geschmolzen wird) ein paarmal mit derselben Lösung wiederholt, ebenso bei verschiedenen Konzentrationen, die man durch weiteres Hinzufügen des betreffenden Stoffes zu der untersuchten Lösung herstellt.

Beckmannsches Thermometer. Da bei dem vorliegenden Verfahren nur kleine Temperaturdifferenzen gemessen werden, so genügt ein Skalenbereich von ca. 6° . Um ein und dasselbe Thermometer bei verschiedenen Temperaturen benutzen zu können, hat Beckmann das obere Ende der Kapillare umgebogen und mit einer Erweiterung (Fig. 189) versehen, die dazu dient, beliebige Mengen aus dem Quecksilberreservoir zu entfernen. Die Einstellung auf die gewünschte Temperatur geschieht durch folgende Manipulationen. Man kehrt das Thermometer um und bringt durch Anklopfen das Vorrats-Quecksilber an das obere Ende der Erweiterung, hierauf richtet man das Thermometer vorsichtig auf und erwärmt das Gefäß (durch Handwärme, in einem Bade oder zur Not vorsichtig über freier Flamme) bis der Quecksilberfaden sich mit dem in der Erweiterung befindlichen Quecksilber vereinigt hat. Hierauf kühlt man langsam in einem Wasserbade bis auf $2-3^{\circ}$ über die gewünschte Gefrieretemperatur ab. Die gewünschten Temperaturen unter Wasserleitungstemperatur stellt man sich durch Einwerfen von Eisstückchen in Wasser her. Die Badtemperatur wird mittelst eines gewöhnlichen (am besten in $1/10^{\circ}$ geteilten) Thermometers bestimmt, das zweckmässig an das Beckmannthermometer mit Draht festgebunden wird (unter Zwischenlegen von Korkstückchen), sodass die beiden Quecksilberkugeln sich fast berühren. Sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist, trennt man das überschüssige Quecksilber vom Quecksilberfaden durch Aufklopfen des Thermometers auf die Hand. Zur Sicherheit prüft man noch einmal im Bade, ob der Quecksilberfaden beim Gefrierpunkt des Lösungsmittels in den oberen Teil der Skala fällt.

Fig. 189.

Bei einzelnen Thermometern reisst beim Abkühlen der Faden stets ab, oder es bleibt das letzte Stück des Fadens in der Biegung der Kapillare hängen. Solche Thermometer werden am besten dem

Fabrikanten als unbrauchbar zurückgeschickt. Mit viel Geduld gelingt es manchmal durch rasches Durchtreiben des Quecksilbers durch die Biegung der Kapillare und darauffolgendes sehr langsames Abkühlen das in der Biegung sitzende mikroskopische Luftbläschen zu vertreiben und den Schaden zu reparieren. Ebenso unbrauchbar sind Thermometer, bei denen der Übergang von Kapillare zur Erweiterung nicht allmählich, sondern plötzlich ist. Fig. 190 zeigt die falsche, Fig. 191 die richtige Form.

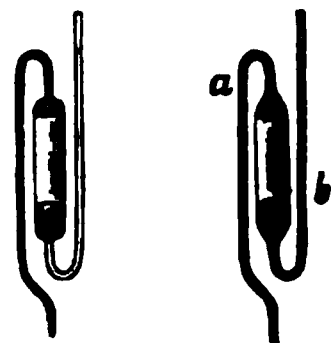


Fig. 190. Fig. 191.

Da die Menge des Quecksilbers in der Kugel je nach der Temperatur, bei der man arbeitet, verschieden ist, so muss man bei genauem Arbeiten dem variablen Gradwert Rechnung tragen. Von Grützmaier (Zeitschr. Instrum. 16, 202) ist für die gebräuchlichen Dimensionen eine Tabelle angegeben worden, welche ausser der obigen Korrektion auch die veränderliche Reduktion auf die Wasserstoffskala enthält.

Wert eines Grades in C°.

Im Temperaturintervall	Bei ganz herausragendem Faden	Bei ganz eintauchendem Faden
— 35 bis — 30	0.982	981
0 — 5	1.000	1.002
20 — 25	1.009	1.009
45 — 50	1.020	1.016
95 — 100	1.037	1.026
145 — 150	1.050	1.032
195 — 200	1.058	1.033
245 — 250	1.060	1.029

Findet man z. B. durch einen Vergleich mit einem geachteten (auf die Wasserstoffskala bezogenen) Normalthermometer, dass dem Temperaturintervall 20.000° C. bis 25.000° C. 4.904 Grade der Beckmann-Skala entsprechen, dass also 1 Grad den Wert von 1.019° C. hat, so muss man zu allen Zahlen der obigen Tabelle 0.010° addieren, um die Tabelle für das betreffende Beckmannthermometer zu erhalten. Durch einen einzigen Vergleich mit einem Normalthermometer kann man also das Beckmann-Thermometer zur Messung von kleinen Temperaturdifferenzen bei beliebigen Temperaturen

brauchbar machen. Vorausgesetzt ist hierbei allerdings noch, dass das Beckmann-Thermometer nach Seite 72 in sich kalibriert ist.

Herstellung der Lösungen. Die Lösungen werden nach Gewicht hergestellt. Man tariert das leere Gefriergefäß mit einem Reservepfropfen auf einer Wage, die Centigramme angiebt, am besten, indem man es in ein Becherglas stellt, giesst darauf das Lösungsmittel bis zu einer Höhe von etwa 6 cm hinein, verschliesst wieder und wägt auf einige Centigramme genau. Zweckmässig sind einige Marken, welche die gewöhnlichen Mengen der häufigsten Lösungsmittel angeben.

Das Einbringen der Substanz erfolgt bei festen Stoffen in Gestalt eines feinen Pulvers, welches in einem langen, schmalen Proberöhrchen enthalten ist, so dass man die Substanz direkt in die Flüssigkeit schütten kann, ohne dass etwas in den Stutzen fällt. Das Röhrchen ist vorher gewogen, und wird nach dem Versuch zurückgewogen. Die Verwendung von Pastillen, wie sie bei Siedepunktbestimmungen gebraucht werden, ist wegen der Langsamkeit, mit der sie sich lösen, nicht zweckmässig. Recht brauchbar ist dagegen das Verfahren, die feingepulverte Substanz mit irgend einer flüchtigen nicht lösenden Flüssigkeit (bei Salzen z. B. Alkohol) zu verreiben und dann eintrocknen zu lassen. Es entstehen Klümpchen, die sich

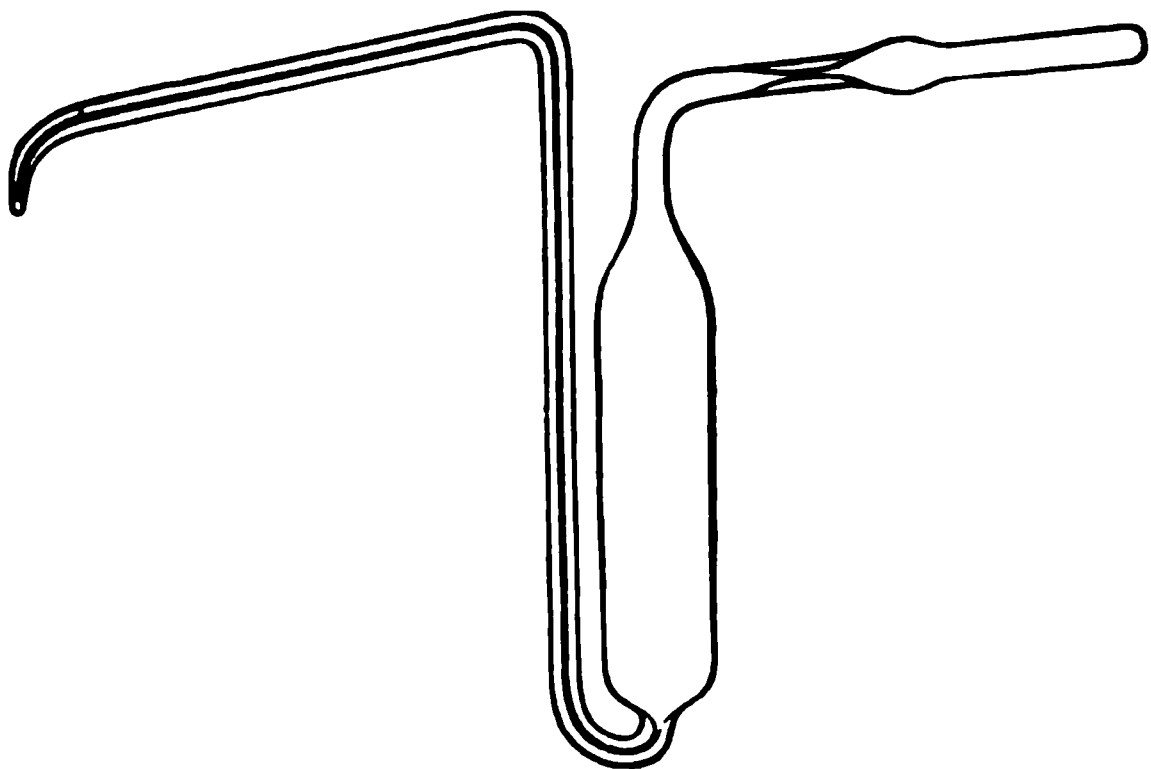


Fig. 192.

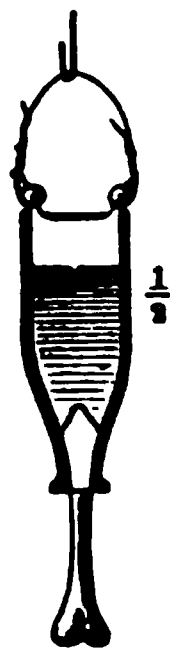


Fig. 193.

ohne zu zerfallen wägen lassen, die sich andererseits aber rasch lösen. Auch Körbchen aus feinmaschiger Platingaze sind zum Wägen und Eintragen pulverförmiger Stoffe sehr bequem. Flüssigkeiten werden in gebogene Pipetten von der Gestalt Fig. 192 gebracht; zähe Flüssigkeiten in Ventileimerchen (Fig. 193).

Die Menge der abgewogenen Substanz soll so bemessen sein,

dass eine Erniedrigung von 0.2° — 0.5° entsteht, was durchschnittlich durch 0.2 g Substanz bewirkt wird. Die Genauigkeit der Wägung soll ca. $\frac{1}{2}\%$ betragen.

Impfstift. Viele Flüssigkeiten lassen sich weitgehend überkalten, ohne dass freiwillig Gefrieren eintritt. Es ist in solchen Fällen, ferner dann, wenn man den Grad der Überkaltung regeln will, vorteilhaft, das Gefrieren künstlich hervorzurufen, indem man die überkaltete Flüssigkeit mit ein wenig des erstarrten Stoffes berührt. Zu diesem Zweck lässt man einen Tropfen des Lösungsmittels an einem ausgezogenen Glasröhrchen erstarren. Da der Flüssigkeitstropfen vom Rohr leicht abfällt, so zieht man letzteres zweckmässig zu einem langen Faden aus, den man über einer kleinen Flamme zu einem losen Knäuel zusammenwickelt (Fig. 194), oder versieht das Glasrohr unten mit einem Wattebausch. Das Glasrohr ist durch einen Kork in einem Reagenzglas befestigt, welches in die Kältemischung getaucht wird. Der Deckel des Kältebades ist zu diesem Zweck mit einer Öffnung versehen.

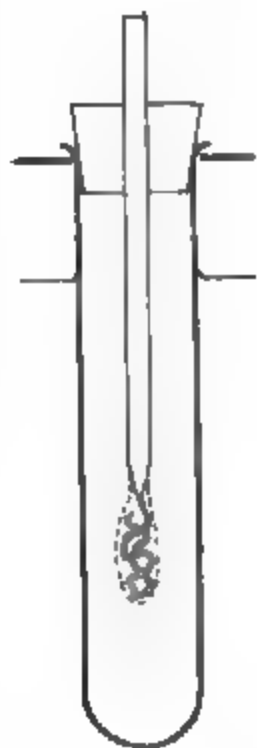


Fig. 194.

Um das Gefrieren im gewünschten Augenblick einzuleiten, lüftet man den Stopfen des seitlichen Stutzens, hebt den Rührer aus der überkalteten Flüssigkeit heraus, berührt ihn einen Augenblick durch den Stutzen hindurch mit dem erstarrten Tröpfchen des Impfstifts, senkt ihn in die Flüssigkeit zurück und sorgt durch kräftiges Rühren für feine Verteilung des sich ausscheidenden Eises. Bei Flüssigkeiten, die unter Zimmertemperatur schmelzen, müssen diese Operationen in einem Zuge gehen.

Hygroskopische Lösungsmittel, namentlich Eisessig und Phenol ändern schon durch Spuren von Wasser, die sie während des Versuches aufnehmen, ihren Schmelzpunkt. Bei dem kleinen Molekulargewicht des Wassers haben auch kleine Mengen einen verhältnismässig grossen Einfluss. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, hat Beckmann die Einrichtung Fig. 195 angegeben. Der Rührer ist durch eine erweiterte Röhre geführt, in welche während des ganzen Versuches trockene Luft geleitet wird, die oben zwischen dem Stiel des Rührers und der ihn umschliessenden Röhre entweicht. In dem Kugelapparat *F*, welcher seitlich an die Führungsröhre angesetzt ist, befinden sich einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure; ein Überspritzen wird durch das in der

grösseren Kugel befindliche Querplättchen verhindert. Die Luft wird einem kleinen Wassergebläse entnommen, und mittelst eines Trockenturmes vorgetrocknet. *E* ist ein Griff aus Gummi, *H* ein Heber zur bequemen Entfernung der Bodenflüssigkeit; die Schale *G*, in welcher der Apparat bei der Arbeit steht, nimmt überlaufende Flüssigkeit auf.

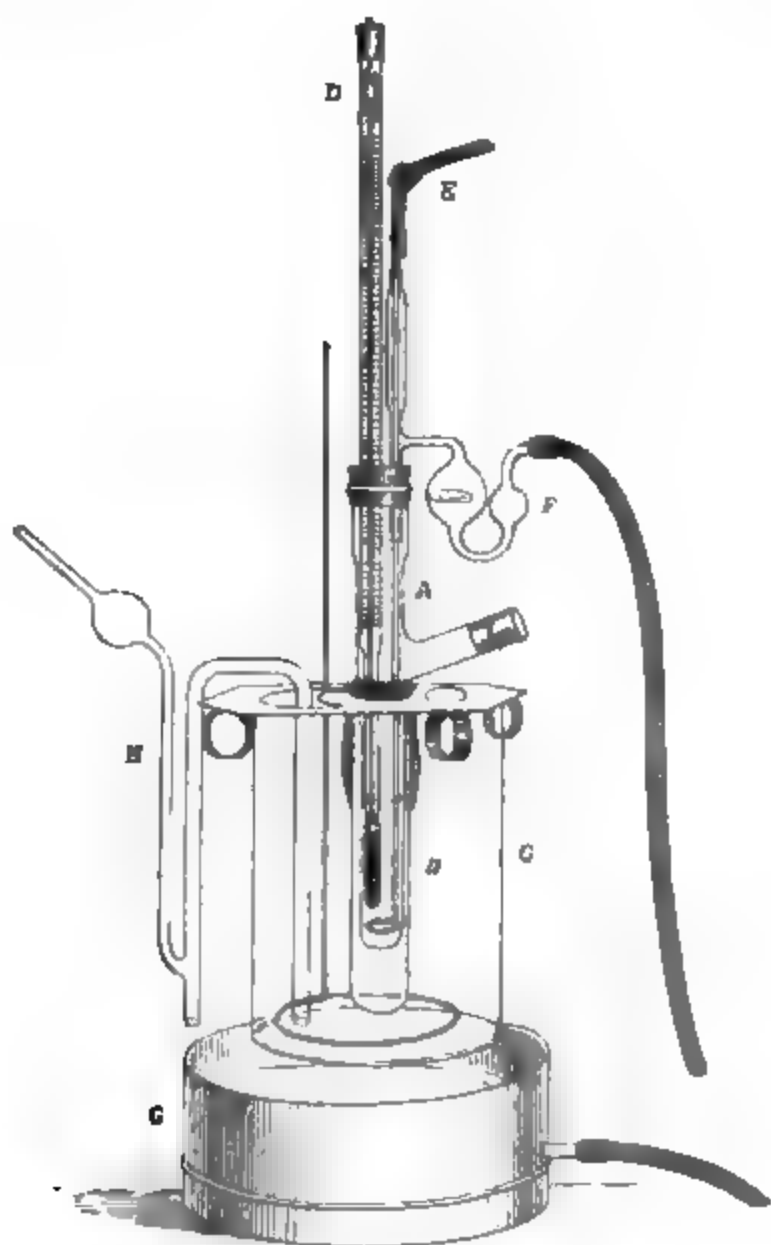


Fig. 195.



Fig. 196.

Ein anderes Mittel, um den Zutritt von Feuchtigkeit abzuhalten, bildet der Fig. 196 dargestellte Quecksilbersverschluss. Zu demselben Zweck kann endlich ein elektromagnetisch betriebener Rührer (Fig. 197) dienen, der auch sonst (bei nichtwässrigen Lösungen) in vieler Hinsicht sehr bequem ist. Er besteht aus einem dünnen Eisenring, der vollständig mit Platinblech umkleidet ist und an zwei Platindrähten den eigentlichen Rührer ebenfalls aus Platin trägt. Um den Strom (Thermosäule, Akkumulator) im Elektromagneten (Fig. 197), dessen Pole den oberen Teil des Gefriergefässes

umschliessen, periodisch zu schliessen und zu unterbrechen, lässt Beckmann den Unterbrecher durch ein Mälzisches Metronom betreiben. Billiger ist eine gewöhnliche Wanduhr, deren Perpendikel unten einen Platindraht trägt, welcher abwechselnd zwei seit-



Fig. 197.

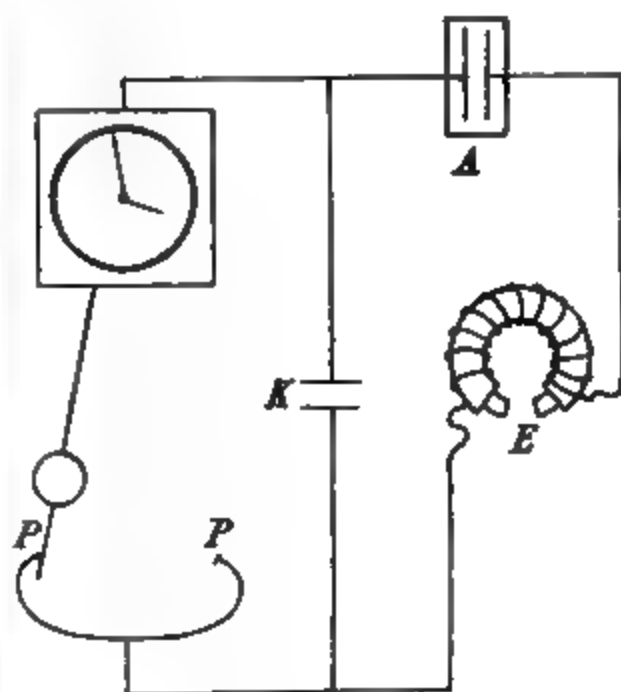


Fig. 198.

lich angebrachte Platinkontakte p berührt (Fig. 198) und dadurch periodisch den Strom des Akkumulators A im Elektromagneten E schliesst. Um den Öffnungsfunken zu verringern, wird parallel zur Unterbrechungsstelle ein elektrolytischer Kondensator K geschaltet, über dessen Konstruktion im Kapitel über elektrische Leitfähigkeit nachzusehen ist.

Ähnliche Hilfsmittel, wie bei hygroskopischen Flüssigkeiten, wendet man bei sauerstoffempfindlichen Lösungen an. Vergl. z. B. Helff, Zeitschr. physik. Chem. 12, 196 (1893) [Phosphor als Lösungsmittel].

Die Berechnung der Versuche erfolgt nach der Formel

$$M = K \frac{s}{L}$$

wo M das Molekulargewicht des gelösten Stoffes, s dessen Gewicht in Grammen, L das Gewicht des Lösungsmittels in Grammen¹⁾ und

¹⁾ Bei etwas grösserer Anforderung an die Genauigkeit muss das Gewicht des ausgefrorenen Lösungsmittels in Abzug gebracht werden. Vergl. Seite 300.

Δ die beobachtete Temperaturerniedrigung ist; K ist eine Konstante, die von der Natur des Lösungsmittels abhängt (s. w. u.).

Die gesamte Molekularkonzentration der Lösung, d. h. Mole Gelöstes auf 1000 g Lösung resp. Mole Gelöstes im Liter Lösung berechnet sich nach den angenäherten Formeln

$$c_1 = \frac{1000 \Delta}{K} \qquad c_2 = \varphi \frac{1000 \cdot \Delta}{K},$$

wo φ das spezifische Volum des Lösungsmittels i t. Der osmotische Druck P des gelösten Stoffes bei der absoluten Temperatur T berechnet sich in Atmosphären

$$P = 0.08 c_2 T.$$

Ist der gelöste Stoff teilweise in n Bestandteile dissociiert, so ergibt sich der Dissociationsgrad α nach der Formel

$$\alpha = \frac{M_{\text{theor}} - M_{\text{gef.}}}{M_{\text{gef.}} (n - 1)},$$

wo M_{theor} das sich aus der chemischen Formel ergebende Molekulargewicht ist. Ist der gelöste Stoff teilweise m fach polymerisiert, so ist der polymerisierte Bruchteil

$$\beta = \frac{M_{\text{gef.}} - M_{\text{theor}}}{M_{\text{gef.}}} \cdot \frac{m - 1}{m}.$$

Wasser, die Sauerstoff- speziell Hydroxyl- und Carboxyl-haltigen aliphatischen Verbindungen haben als Lösungsmittel eine stärkere „dissociierende Kraft“ als die Kohlenwasserstoffe, haben aber ihrerseits die Neigung, in Kohlenwasserstoffen gelöst, polymere Stoffe zu bilden (Beckmann).

In der folgenden Tabelle sind die Werte von K , sowie die Schmelztemperaturen t in $^{\circ}\text{C}$ für eine Reihe der gebräuchlichsten Lösungsmittel zusammengestellt.

	K	t
Wasser	1850	0 ⁰
Benzol	5000	5.5
Naphtalin	7000	80
Phenantren	12000	96
Phenol	7500	39
Eisessig	3900	17.7
Nitrobenzol	7000	5.3
p. Toluidin	5100	42.5

Die Konstante K ist gleich $\frac{2 T^2}{W}$, wo T die absolute Schmelztemperatur, W die Schmelzwärme des Lösungsmittels ist, sodass die Gefrierpunktserniedrigung, die ein Stoff von bekanntem Molekulargewicht hervorbringt, zur Ermittlung der Schmelzwärme des Lösungsmittels benutzt werden kann. Vergl. Seite 207.

Die Genauigkeit einer Molekulargewichtsbestimmung nach der obigen Methode beträgt rund 5 %. Dementsprechend beträgt die Genauigkeit, mit der die Grössen s , Δ und L bestimmt werden müssen, rund 1 %. Wird die Konzentrationsänderung durch Eisausscheidung berücksichtigt, so kann — insbesondere bei wässrigen Lösungen von Elektrolyten der Fehler leicht auf 1 % verringert werden.

Ausfrieren fester Lösungen. Gewöhnlich friert reines Lösungsmittel aus. Wenn auch das erstarrte Lösungsmittel den zugesetzten Stoff löst, so scheidet sich beim Erstarren eine feste Lösung aus, deren Gehalt mit der Konzentration der flüssigen Lösung steigt. Das Molekulargewicht erscheint dann zu klein, und die einfachen Formeln zur Berechnung des Molekulargewichtes müssen sachgemäss korrigiert werden. Näheres u. a. bei Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **22**, 609 (1897).

Gefrierpunkte und Gefrierpunktserniedrigungen sehr konzentrierter Lösungen werden nach Roloff, Zeitschr. physik. Chem. **18**, 572 (1895) am besten derart bestimmt, dass man ähnlich wie bei Löslichkeitsbestimmungen die Zusammensetzung der Lösung ermittelt, welche bei gegebener Temperatur im Gleichgewicht mit Eis ist. Die erforderlichen konstanten Temperaturen stellt man sich durch Kryohydrate her.

Die Berechnung des „Molekulargewichts“ aus derartigen Bestimmungen an hochkonzentrierten Lösungen hat nur bedingten Sinn, da die Proportionalität zwischen Molekularkonzentration und osmotischen Druck im allgemeinen nur für verdünnte Lösungen vorhanden ist. Bei der Berechnung des osmotischen Druckes konzentrierter Lösungen aus dem Gefrierpunkt muss die Verdünnungswärme berücksichtigt werden. Über die genauen Formeln siehe Roloff l. c., wo Litteraturhinweis auf die diesbezüglichen theoretischen Arbeiten von Ewan, Dieterici, Nernst.

Gefrierpunkts-Bestimmungen mit Lösungsmittel-Gemengen. Die gleichen Bedenken sind gegen Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungsmittelgemengen zu machen, wenn nur eine

Komponente ausfriert, z. B. in Wasseralkoholgemengen. Man kann sich so helfen, dass man die Konstante der Formel mit Hilfe eines „normalen“ Stoffes empirisch bestimmt, doch ist auch dieses Verfahren theoretischem Bedenken ausgesetzt. Vergl. z. B. Abegg, Zeitschr. physik. Chem. 15, 256 (1894).

Genaueres Verfahren¹⁾. Die vorstehend beschriebene Methode ist hauptsächlich mit Rücksicht auf die Praxis des Laboratoriums ausgearbeitet worden, für welche die Anwendung möglichst geringer Stoffmengen bei mässiger Genauigkeit der Ergebnisse wesentlich ist, da es sich in vielen Fällen nur um die Wahl zwischen den verschiedenen Vielfachen des empirischen Molekulargewichts handelt. Wird aber eine grössere Genauigkeit gewünscht²⁾, wie sie für theoretische Schlüsse speziell bei verdünnten wässrigen Lösungen erforderlich ist, so müssen zwei Fehlerquellen berücksichtigt werden²⁾, nämlich der Wärmeaustausch mit der Umgebung und die Konzentrationsänderung, welche durch das Ausfrieren des Lösungsmittels bedingt ist.

Die erste Fehlerquelle eliminiert man nach Raoult am besten dadurch, dass man die Temperatur des Kältebades so wählt, dass die „Konvergenztemperatur“ und die Gefriertemperatur zusammenfallen. Unter „Konvergenztemperatur“ versteht man diejenige Temperatur, welche der Inhalt des Gefriergefässes bei gegebenem Kältebad und gegebener Rührgeschwindigkeit, ohne zu gefrieren, annehmen würde.

Die Konvergenztemperatur hängt bei gegebenem Apparat in erster Linie von der Temperatur des Kältebades ab, derart, dass die Differenz zwischen beiden annähernd konstant ist. Beim Beckmannschen Apparat von üblichen Dimensionen liegt z. B. für Temperaturen in der Nähe von 0° und für eine Rührgeschwindigkeit von etwa 1 Hub pro Sekunde die Konvergenztemperatur etwa $0,3^{\circ}$ über der Badtemperatur.

Zwischen der beobachteten Gefriertemperatur (B), der wahren Gefriertemperatur (W) und der Konvergenztemperatur (K) besteht die Beziehung $W - B = A (B - K)$, wo A eine Konstante ist, welche angiebt, um wieviel der beobachtete Gefrierpunkt sich ändert, wenn die Konvergenztemperatur um 1° geändert wird. Für wässrige Salzlösungen hat die Konstante A beim Beckmannschen

¹⁾ Nernst und Abegg, Zeitschr. physik. Chem. 15, 681 (1894), Raoult, daselbst 27, 617 (1898), Abegg, daselbst 20, 207 (1896), Wildermann, daselbst 19, 63 (1896). Loomis, Wied. Ann. 51, 500 (1894).

²⁾ Oder ist die Erstarrungsgeschwindigkeit der Lösung sehr klein. Vergl. Seite 181.

Apparat den Wert von etwa 0.0005° pro Grad. Fig. 199 zeigt graphisch die Beziehungen von W , B , und K und der Badtemperatur (Bd). Aus Formel und Figur geht hervor dass die beobachtete Gefriertemperatur mit der wahren identisch wird, wenn die beobachtete Gefriertemperatur mit der Konvergenztemperatur zusammenfällt.

Der Gefrierapparat für genaue Messungen besteht aus den üblichen Teilen, doch wird man zweckmässig die Dimensionen vergrössern. Ein mechanisch betriebenes, einigermaßen konstant gehendes Rührwerk für Gefriergefässe und Kältebad ist unerlässlich (S. 189). Die Genauigkeit der Temperaturablesung kann durch Anwendung vom Ab-

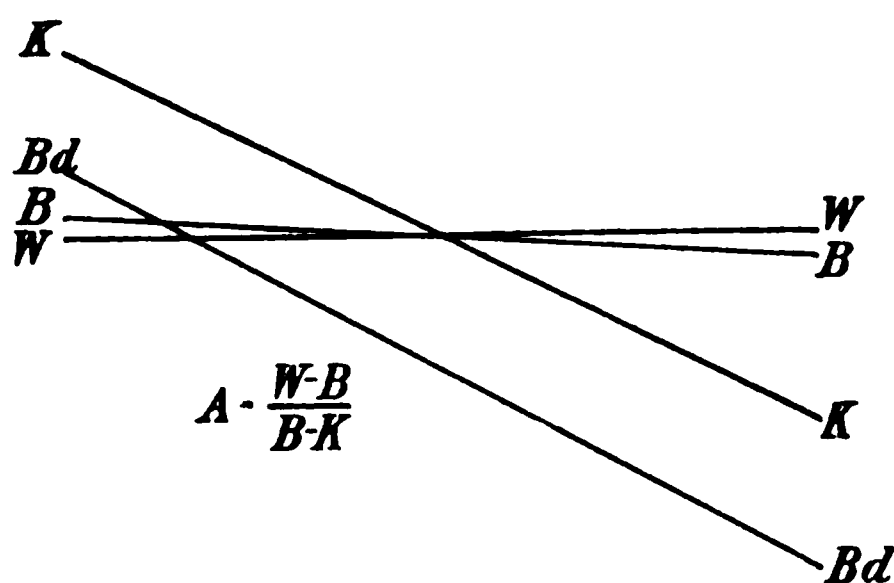


Fig. 199.

lesemikroskop mit Ocularmikrometer oder durch Verwendung eines direkt in 0.001° geteilten Thermometers erhöht werden. Dauern- des Erschüttern des Thermometers — durch eine Vorrichtung am Rührwerk oder durch einen elektromagnetischen Hammer — ist erforderlich. Um die Volumnachwirkungen zu eliminieren wird das Thermometer längere Zeit vor dem Versuch bei der Temperatur, bei der es verwendet werden soll, gehalten (z. B. in einen Eisschrank, wenn es sich um wässrige Lösungen handelt). Zur Sicherheit bestimmt man vor und nach jedem Versuch den Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Die Tiefe des Eintauchens muss — wegen des hydrostatischen Druckes — konstant gehalten werden. Etwaige grosse Barometerschwankungen während eines Versuches können störend sein. Über Thermoelemente und Widerstandsthermometer s. w. u.

Die Kältebäder von beliebigen konstanten Temperaturen in der Nähe von 0° stellt man sich nach Nernst und Abegg (l. c.) am einfachsten dadurch her, dass man in einer nach Bedarf mehr oder weniger konzentrierten dauernd gerührten Salzlösung Eisstücke schwimmen lässt. Durch zeitweiliges Hinzufügen von vorgekühlter konzentrierter Lösung und Eis kann die Temperatur stundenlang innerhalb etwa $0,05^{\circ}$ konstant gehalten werden, besonders wenn man das Kältebad und den ganzen Gefrierapparat von allen Seiten durch Watte oder Filz schützt, eventuell den ganzen Apparat in ein zweites Eisbad steckt.

Die Ausführung einer Gefrierpunktsbestimmung gestaltet sich folgendermassen:

Man stellt den Gefrierapparat zusammen, setzt den Rührer in Thätigkeit und bringt die Temperatur des Kältebades auf etwa 1° unter die voraussichtliche Gefriertemperatur der zu messenden Lösung. Man beobachtet den Gang des Thermometers im Gefriergefäss ohne zu impfen; nach einiger Zeit stellt es sich konstant ein. Man notiert diese (Konvergenz-) Temperatur (z. B. 2.67° der Beckmannschen Skala), sowie die Temperatur des Kaltebades, die an einem in 0.1° geteilten Thermometer abgelesen wird (z. B. -1.27°). Der Gefrierpunkt der Lösung (ohne besondere Vorsichtsmassregeln bestimmt) sei in einem Vorversuch zu 3.12° der Beckmann-Skala gefunden worden.

Bei dem definitiven Versuch wird dann die Badtemperatur so gewählt, dass die Konvergenztemperatur auf 3.12° der Beckmann-Skala fällt. Da die Konvergenztemperatur (innerhalb enger Temperaturgrenzen) sich parallel der Badtemperatur verschiebt, so muss im obigen Beispiel die Badtemperatur um $3.12^{\circ} - 2.67^{\circ} = 0.45^{\circ}$ höher als im Vorversuch, also bei $-(1.27 - 0.45) = -0.82^{\circ}$ liegen.

Hat man das Bad auf die gewünschte Temperatur (im obigen Beispiel 0.82°) einreguliert, so überkaltet man zunächst das Gefriergefäss samt Thermometer und Inhalt in einem besonderen Kältebad um $1-2^{\circ}$ unter den Gefrierpunkt der Lösung, bringt darauf das Gefäss, nachdem man es abgewischt hat, in den Luftmantel des definitiven Kältebades, setzt den Rührer in Thätigkeit und beobachtet den Gang des Gefrierthermometers. Nach einigen Schwankungen fängt es an, regelmässig zu steigen und sich asymptotisch der Konvergenztemperatur zu nähern. Bei einer bestimmten Temperatur, die man genau notiert, etwa 0.5 bis 1.5° unter dem Gefrierpunkt, wird geimpft, worauf die Temperatur rasch bis zum Gefrierpunkt steigt und — falls die Temperatur des Kältebades richtig gewählt war — sich hier stundenlang konstant hält.

Man bestimmt die Gefriertemperaturen für verschiedene Überkaltungen und berechnet aus jedem Versuch den Gefrierpunkt für die Überkaltung Null, deren Mittel man nimmt.

Die diesbezügliche Korrektion lässt sich leicht berechnen. Ist c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, λ die Erstarrungswärme der Gewichtseinheit und ϑ die Überkaltung in Celsiusgraden, so ist der Bruchteil r der Gesamtflüssigkeit, welcher bei der Aufhebung der Überkaltung erstarrt, gleich $r = \frac{c\vartheta}{\lambda}$. Für Wasser ist beispielsweise

$c = 1, \lambda = 80$; für jeden Grad Überkaltung konzentriert sich daher die nachbleibende Flüssigkeit um $\frac{1}{80} = 0.0125$ und statt des ursprünglichen Gehaltes p ist allgemein $p \left(1 + \frac{\theta c}{\lambda}\right)$ zu rechnen. (Vergl. auch Raoult l. c.).

Die Genauigkeit, mit der Gefrierpunktserniedrigungen unter Berücksichtigung aller dieser Fehlerquellen gemessen werden können, beträgt 0.0002 bis 0.0003°. Deshalb müssen alle massgebenden Grössen mit einem entsprechenden Genauigkeitsgrad bekannt sein. Beträgt die Erniedrigung z. B. 0.1°, so müssen sowohl der Gradwert, wie die Konzentration der Lösung auf etwa 0.1% genau bekannt sein.

Die Siedemethode. Ein zweites Verfahren der Molekulargewichtsbestimmung beruht auf dem Satze, dass der Dampfdruck eines Lösungsmittels durch die Auflösung anderer Stoffe proportional dem Gehalt und für molekulare Mengen verschiedener Stoffe um gleiche Beträge herabgesetzt wird.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche Dampfdruckbestimmungen nach der statischen Methode insbesondere bei Lösungen haben, ist bisher kein handliches und zuverlässiges Verfahren auf statischer Grundlage ausgebildet worden. Dagegen verdanken wir Beckmann¹⁾ ein auf der Messung der Siedepunktserhöhung begründetes dynamisches Verfahren.

Die beiden neueren Formen des Beckmannschen Siedeapparates unterscheiden sich wesentlich nur durch die Art des Wärmeschutzes gegen die Temperatur der Umgebung. Im übrigen können sämtliche Vorrichtungen, die weiter unten besprochen werden sollen, bei beiden Apparaten benutzt werden.

1. Der Apparat mit Luftmantel (Fig. 200) dient vorzugsweise für nicht allzu hoch siedende Flüssigkeiten (bis etwa 100°).

Das Siedegefäss A hat die Gestalt eines Probierröhrs mit einem oder zwei seitlichen Stutzen. Der Luftmantel besteht aus einem resp. zwei konzentrischen beiderseits offenen Glaszylindern (g), die auf der Asbestpappenplatte L stehen und oben durch die Glimmer- oder Asbestplatte S geschlossen sind. Die Öffnung der unteren Asbestplatte L ist durch ein Drahtnetz D geschützt, um den unteren Teil des Siedegefässes der direkten Einwirkung der Flamme zu entziehen. Um Luftströmungen zu

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 4, 593; 8, 223; 15, 661; 18, 492; 21, 245; 40, 129, (1902).

vermeiden, ist es gut, die Asbestplatten *S* und *Z* angefeuchtet gegen die Glaszylinder aufzudrücken, damit sich ringförmige Nuten in den Platten bilden. Denselben Zweck erreichen aufgeklebte Ringe aus Asbestpappe. Es ist gut, die Durchtrittsstelle des Siedegefäßes durch die Platten *Z* und *S* mit Asbestwolle oder durch einem auf

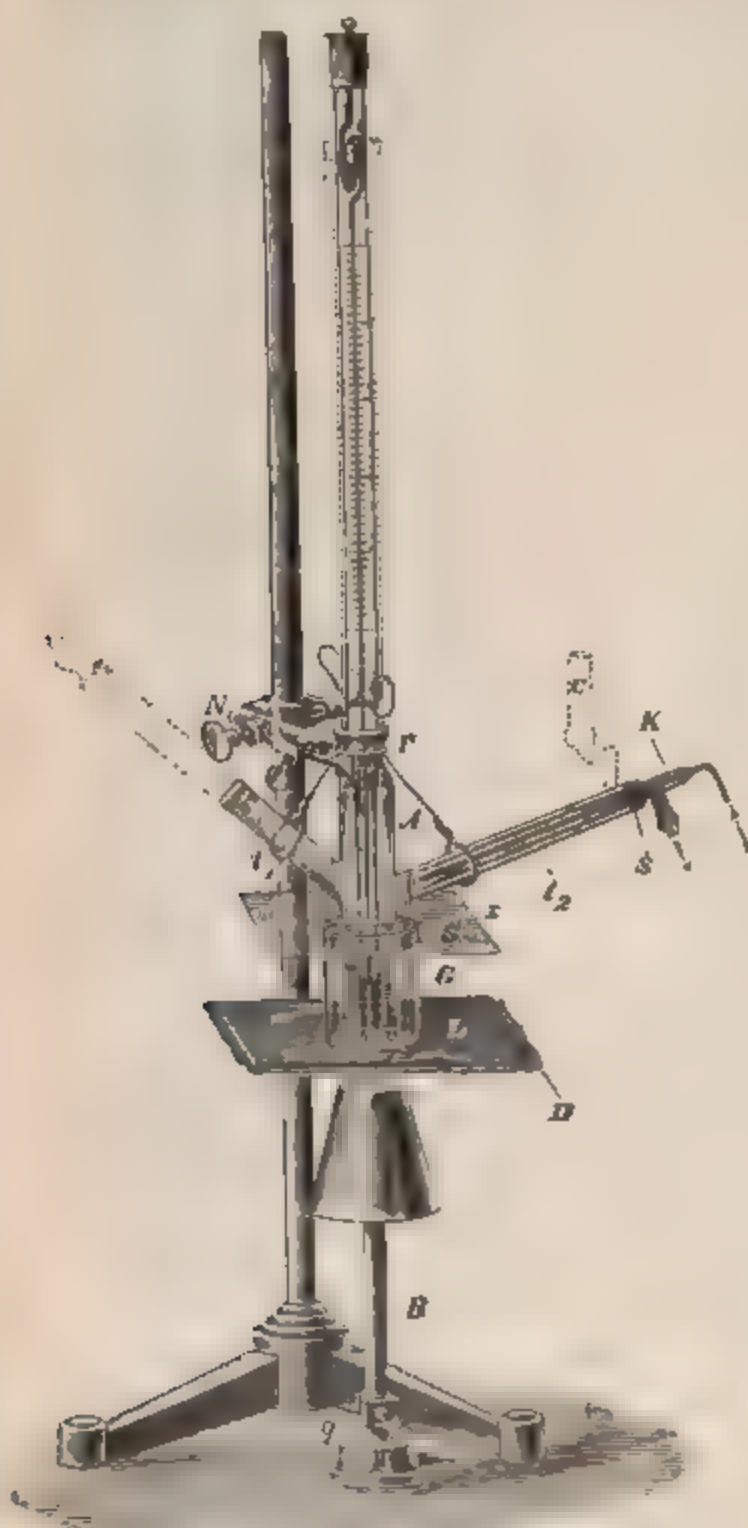


Fig. 200

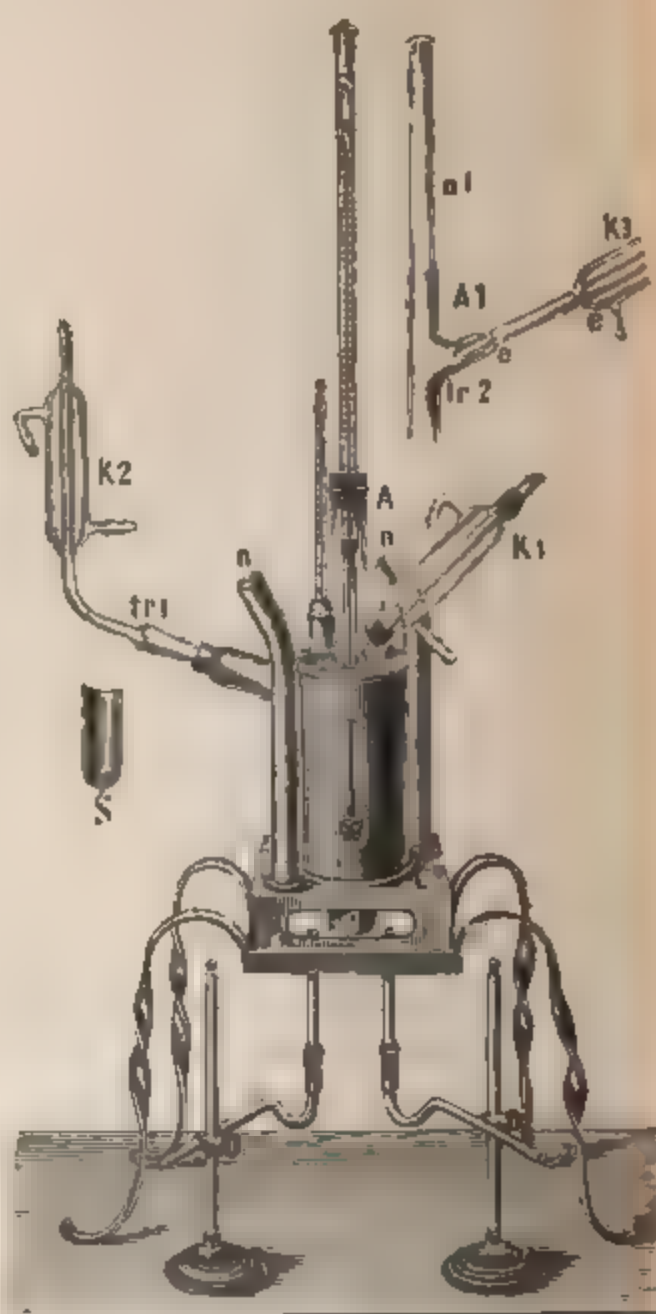


Fig. 201.

das Siedegefass aufgewickelten Streifen Asbestpapier zu dichten.

2. Der Beckmannsche Apparat mit Dampfmantel aus Porzellan ist Fig. 201 abgebildet. Der Mantel wird mit einer einige cm hohen Schicht des Lösungsmittels, ausserdem einigen Granaten- oder Specksteinstückchen zur Erleichterung des Siedens beschickt. Er sitzt auf

einem Heizkasten *C* aus Asbestpappe, welcher mit mehreren Asbestringen und Drahtnetzen versehen ist, welche nach Bedarf die Wärme mehr dem Siedegefäß *A* oder mehr dem Siedemantel zuzuführen gestatten. Um aufsteigende Luftströmungen längs des Siedegefäßes zu verhindern, wird das Siedegefäß mit einem Streifen Asbestpapier umwickelt, sodass es mit Reibung in den Hohlraum des Siedemantels passt. Um das Sieden kontrollieren zu können, sind die Mäntel von horizontalen Röhren durchsetzt, welche mit aufgekitteten Glimmerplättchen versehen sind (Fig. 202). An Stelle der Porzellanmäntel sind vielfach die billigeren und durchsichtigeren, aber zerbrechlicheren Glasmäntel im Gebrauch.

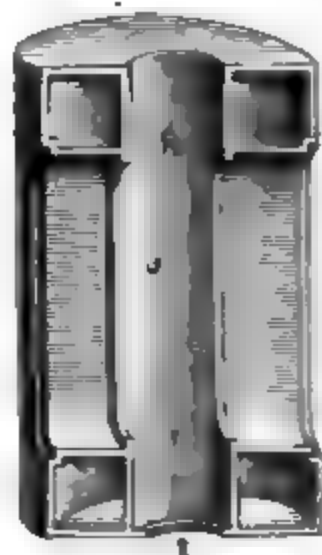


Fig. 202.

3. An dieser Stelle sei auch der Siedeapparat mit elektrischer Heizung erwähnt (Bigelow). Als Wärmeschutz dient ein Wattemantel oder besser ein Weinhold-Dewarsches Vakuumgefäß. In Fig. 203 ist *a* der Vakuummantel, *b* das Siedegefäß, *c* der Heizdraht aus Platin, *d* Watte oder Asbestwolle, welche das Entstehen von Luftströmungen verhindert.

Die Behandlung des Thermometers ist ganz dieselbe wie beim Gefrierverfahren, nur ist zu berücksichtigen, dass man ein paar Grade Spielraum nach oben haben muss. Das überschüssige Quecksilber wird daher bei einer Temperatur abgeschleudert, die 5° bis 6° über dem Siedepunkt des reinen Lösungsmittels liegt.

Die wesentlichste Bedingung bei der Ausführung der Versuche liegt im richtigen Sieden. Beckmanns Verdienst um die Siedemethode besteht wesentlich darin, dass er durch bewusste Anwendung von Siederleichterern und Füllmaterial Siedepunkte auch bei eingetauchtem Thermometer zu bestimmen lehrte. Das Wichtigste hierüber ist bereits Seite 174 gesagt. In den älteren Apparaten benutzte Beckmann als Siederleichterer einen am Boden des Siedegefäßes

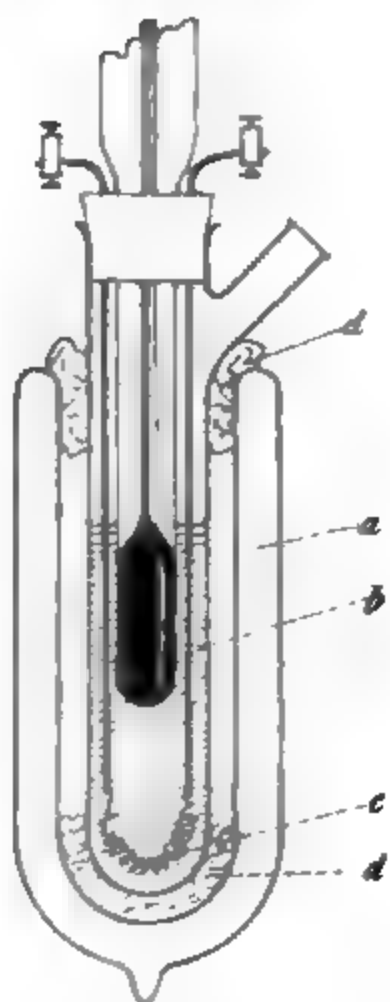


Fig. 203

eingeschmolzenen dicken Platindraht (Fig. 201, S), dessen Einschmelzstelle man von aussen zweckmässig durch ein aufgeklebtes Stückchen Asbestpapier schützt¹⁾. Als Füllmaterial dient dann eine etwa 4—5 cm hohe Schicht gereinigter Tariiergranaten. Neuerdings werden sowohl als Siederleichterer, wie als Füllmaterial die Seite 178 besprochenen Platintetraeder benutzt, von denen im allgemeinen etwa 20—30 Stück (d. h. etwa 2 g) genügen, um die Überhitzung aufzuheben. Das Siedegefäss kann dann entsprechend kürzer sein. Den Zawidskischen elektrischen Siederleichterer wird man im allgemeinen nicht anzuwenden brauchen, doch kann er unter besonderen Bedingungen, z. B. bei Versuchen unter stark vermindertem oder variablem Druck, ferner bei Dauerversuchen) grosse Dienste leisten. Das Sieden muss kontinuierlich, kräftig, fast stürmisch sein. Man reguliert die Flammenhöhe, sowie die Menge des Füllmaterials solange, bis eine kleine Änderung der Flammenhöhe, sowie eine Zugabe von Füllmaterial keine merkliche Änderung des Siedepunkts bedingt. Vergl. Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 248 (1896).

Eine wesentliche Bedingung für die Konstanz der Thermometereinstellung ist die Reinheit des Lösungsmittels. Wasserhaltiger Äther zeigt z. B. einen langsam steigenden Siedepunkt, da der stationäre Zustand, welcher einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Äther zu Wasser in Dampf und Flüssigkeit entspricht, sich nur



Fig. 204.

langsam herstellt. Durch rasches Arbeiten, eventuell unter Berücksichtigung des dauernden Temperaturanstieges, kann man auch bei verunreinigten oder sich allmählich zersetzenden Lösungsmitteln brauchbare Resultate erhalten. Vergl. Beckmann, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 251. Das Diagramm eines derartigen Versuches hat die Gestalt Fig. 204.

Beim reinen Lösungsmittel ist die Temperatureinstellung in etwa 10 Minuten, nach jedesmaligem Einwerfen der Substanz in etwa 5 Minuten erfolgt. Beim Ablesen begnüge man sich mit einer Genauigkeit von etwa 0.005°, was bei einer Siedepunktserhöhung von 0.2° immer noch weniger als der durchschnittliche Fehler einer

¹⁾ Bei häufigem Gebrauch ist es zweckmässig, die Einschmelzstelle auch von innen durch etwas Glas- oder Asbestwolle vor Ritzen durch Füllmaterial zu schützen.

gewöhnlichen Molekulargewichtsbestimmung ($3^0/0$ — $6^0/0$) ist. Bei sehr genauen Messungen müssen alle aus dem Schutzmantel herausragenden Teile des Siedegefäßes sorgfältig gegen Luftzug geschützt sein. Dass die Heizflammen stets gegen Luftzug geschützt werden müssen, ist selbstverständlich.

Die Konstanz der Thermometereinstellung hängt besonders bei kleinen Flüssigkeitsmengen sehr wesentlich vom Kühler¹⁾ ab. Bei gewöhnlichen Liebigkühlern tropft die kondensierte Flüssigkeit ab und ein empfindliches Thermometer schwankt dann in demselben Takt, wie die kalten Tropfen in die Flüssigkeit gelangen. Da-

durch, dass man den seitlichen Stutzen ohne Absatz in den Kühler übergehen lässt, ferner dadurch, dass man einen passend geformten inneren Kühler (Fig. 205)

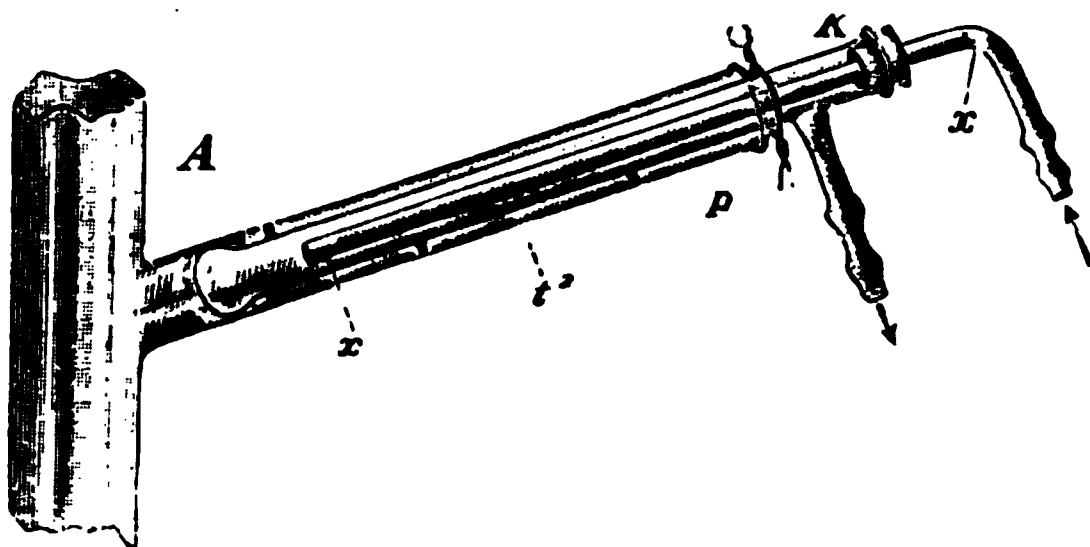


Fig. 205.

anwendet, kann das periodische Abfließen in ein stetiges verwandelt werden. Der innere Kühler ist zu diesem Zweck an seinem unteren Ende abgeflacht und mit einigen Führungswarzen versehen und wird so befestigt resp. eingehängt, dass sein unteres Ende die Innenwand des Rohres berührt. Das Einführen der Substanz erfolgt in diesem Fall entweder bei herausgenommenem Kühler oder besser durch einen besonderen Stutzen, während bei gewöhnlichen Kühlern das Einführen des Stoffes durch das Kühlerrohr erfolgt.

Über die Art und Weise des Hineinbringens der Substanz gilt mutatis mutandis das Seite 292 Gesagte, nur ist zu erwähnen, dass man die Flüssigkeitspipetten zweckmässig mit einem längeren Schnabel versieht (Fig. 206), damit sie durch den Kühler hindurch reichen. Beim Siedeverfahren ist es häufig bequem, feste Stoffe in Gestalt von Pastillen hineinzubringen. Die Benutzung der

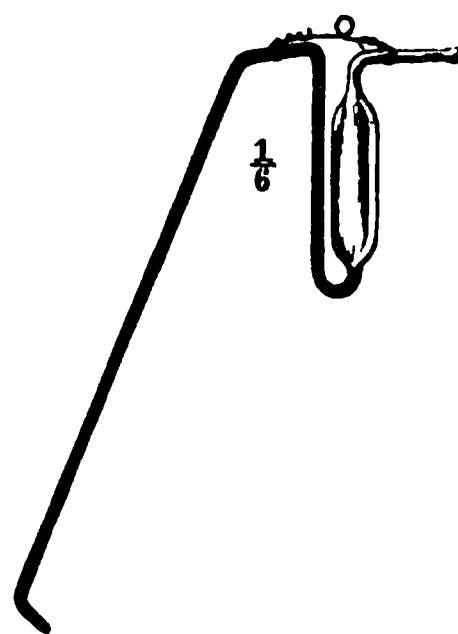


Fig. 206.

¹⁾ Bei Lösungsmitteln, die bei Zimmertemperatur fest sind, z. B. Naphthalin, muss der Kühler mit Wasser von einer Temperatur bethätigt werden, welche über dem Schmelzpunkt liegt.

Pastillenpresse (Fig. 207) ist aus der Figur ohne weiteres verständlich. Die erste resp. die ersten Pastillen werden verworfen, da sie meist verunreinigt sind.

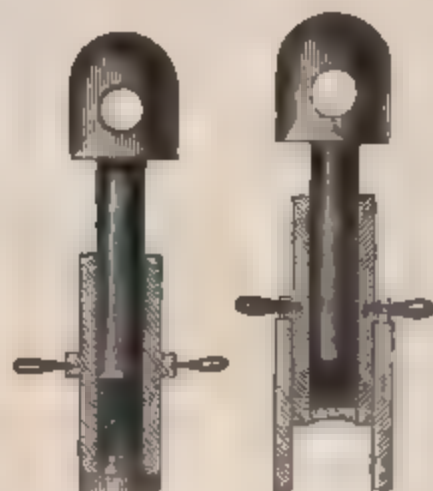
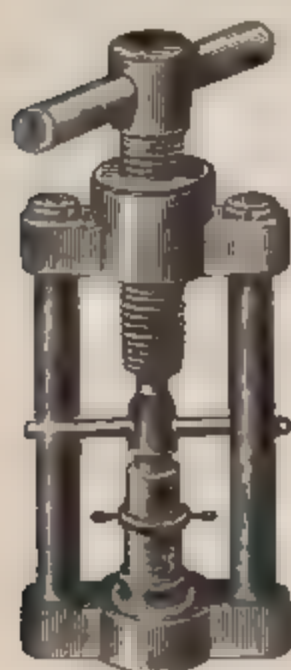


Fig. 207.

Als Verschlüsse können in den meisten Fällen gut getrocknete Korkstopfen dienen, die man zur Sicherheit mit dem betreffenden Lösungsmittel vorher extrahieren kann. Auch Gummistopfen können verwandt werden, wenn man die Flüssigkeitsdämpfe nicht bis zum Stopfen gelangen lässt. Dies kann u. a. durch Verlängern der Rohre (vergl. Fig. 200, die punktierten Linien) erreicht werden, ferner durch die Seite 179 beschriebenen Einrichtungen.

Die Berechnung der Versuche geschieht nach einer Formel, die der für die Gefrierpunktserniedrigung völlig analog ist: ist Δ die Siedepunktserhöhung, s die Menge der Substanz, L die des Lösungsmittels und M das gesuchte Molekulargewicht der Substanz, so ist

$$M = K \frac{s}{\Delta L}$$

Die Konstante K hat folgende Werte ¹⁾:

		Siedepunkt
Äthyläther	2160	35° C.
Benzol	2610	80
Chloroform	3590	61
Schwefelkohlenstoff	2350	46
Essigsäure	2530	118
Äthylalkohol	1170	78
Äthylacetat	2680	75
Aceton	1720	50
Wasser	510	100
Äthylenbromid	6450	132
Anilin	3220	182
Phenol	3040	132

¹⁾ Beckmann, Fuchs und Gernhardt, Zeitschr. physik. Chem. 18, 473 (1895)

Die Werte ändern sich etwas mit dem Druck; sie gelten für mittleren Barometerstand.

Störend können Änderungen des Barometerstandes während eines Versuches sein. Bezeichnet man mit B den mittleren Barometerstand, mit dB die Zunahme des Barometerstandes bei der Siedepunktsbestimmung der Lösung verglichen, mit dem Barometerstande bei der Siedepunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels, mit m das Molekulargewicht des Lösungsmittels in Dampfform, so lautet die korrigierte Formel

$$M = K \cdot \frac{s}{L \left(1 + \frac{dB \cdot K}{B \cdot m} \right)}.$$

Man macht sich von dem Einfluss der Barometerschwankungen frei, wenn man während des ganzen Versuchs in einem zweiten Apparat reines Lösungsmittel sieden lässt.

Eine fernere Korrektur ist an L anzubringen: Die Lösung im Siedegefass ist konzentrierter als nach der Wägung sich ergibt, da ein Teil des Lösungsmittels während des Siedens teils als Dampf, teils als herabrieselnde Flüssigkeit im Kühler enthalten ist. Hierfür ist eine Korrektur von rund 0,2 g, bei Wasser 0,35 g, von dem Gewicht des Lösungsmittels in Abrechnung zu bringen. Zur Kontrolle thut man gut, nach beendetem Versuch die Lösung zurückzuwägen, um etwaige grössere Verluste durch Verdampfen feststellen zu können.

Die gesamte Molekularkonzentration der Lösung, sowie der osmotische Druck lassen sich durch Formeln berechnen, welche den auf Seite 296 mitgeteilten ganz analog sind.

Lösungsmittelmenge. Auch für gemengte flüchtige Lösungsmittel kann die Siedemethode verwendet werden. Vergl. hierüber Nernst-Roloff, Zeitschr. physik. Chem. II, 1 (1893).

Lösungen flüchtiger Stoffe. Dieser Fall ist ganz analog dem Ausfrieren fester Lösungen. Abweichungen von der Proportionalität zwischen Siedepunktänderung und Konzentration weisen darauf hin, dass dem gelösten Stoff in der Lösung ein anderes Molekulargewicht zukommt als im Dampf. Vergl. Nernst. Zeitschr. physik. Chem. 8, 16 (1891). Beckmann. Dasselbst 17, 110 (1893). Um aus einer Siedepunktänderung in diesem Fall das Molekulargewicht des gelösten Stoffes zu berechnen, muss ausser der Zusammensetzung der Lösung auch der Teildruck des Lösungsmittels bekannt sein.

Andere Methoden zur Bestimmung der Siedepunkterhöhung sind von Sakurai (Journ. chem. Soc. 1892, 989) und Landsberger, Ber. 31, 457 (1898) vorgeschlagen worden. Bei ihnen wird die Lösung durch Einleiten von Dampf des Lösungsmittels zum Sieden gebracht. Die Landsbergersche Methode mit den von Walker und Lumsden, Journ. chem. Soc. 73, 502 (1898) vorgeschlagenen Änderungen ist für angenäherte Bestimmungen recht brauchbar, bietet aber gegenüber der Beckmannschen Methode keinerlei wesentliche Vorzüge.

Molekulargewichtsbestimmung durch Dampfdruckerniedrigung. Das statische Verfahren giebt nur schwierig brauchbare Resultate¹⁾. Das dynamische Verfahren kann in zweierlei Gestalt ausgeführt werden: entweder man verbindet den Beckmannschen oder einen ähnlichen Siedeapparat mit Pumpe, Windkessel und Manometer und misst den Druckunterschied, welcher erforderlich ist, damit Lösung und Lösungsmittel bei der gleichen Temperatur sieden²⁾, oder man benutzt die Methode der Mitführung (vergl. Seite 270).

Dieses letztere Verfahren ist im hiesigen Laboratorium von J. Walker (Zeitschr. physik. Chem. 2, 602, 1888) für wässrige Lösungen ausgearbeitet und später in etwas veränderter Gestalt von Will und Bredig (Ber. 22, 1084, 1889) auf alkoholische Lösungen angewendet worden. Es beruht auf der Thatsache, dass die Löslichkeit einer Flüssigkeit in einem indifferenten Gase proportional ihrem Dampfdruck ist.

Man lässt einen Strom eines indifferenten Gases nacheinander durch zwei Kaliapparate (Fig. 175, Seite 272) mit der zu untersuchenden Lösung und darauf durch zwei ebensolche Kaliapparate mit dem reinen Lösungsmittel treten. Das Gas sättigt sich zuerst auf den Dampfdruck der Lösung und nimmt aus dem Lösungsmittel dann den zur vollständigen Sättigung fehlenden Anteil Dampf auf.

Bei Lösungsmitteln mit grossem Molekulargewicht tritt Sättigung nur relativ langsam ein; man wird dann ein möglichst leichtes Gas (Wasserstoff, Knallgas, gereinigtes Leuchtgas) möglichst langsam durchleiten müssen und mehrere Absorptionsapparate mit Lösung und Lösungsmittel hintereinander anwenden. Die fast vollständige

¹⁾ Eine Zusammenstellung bei Jüttner, Zeitschr. physik. Chem. 38, 76 (1901), vergl. Ewan und Ormanoy, Journ. chem. Soc. 61, 769 (1892) [Taupunkt], Smits, Zeitschr. physik. Chem. 39, 404 (1902).

²⁾ Vergl. Noyes und Abbot, Zeitschr. physik. Chem. 23, 63 (1897); Beckmann, Fuchs und Gernhardt) c.

Gewichtskonstanz des letzten Apparates mit Lösungsmittel, resp. Lösung, ist ein wertvolles Mittel, um die vollständige Sättigung kontrollieren zu können. Es ist vorteilhaft, den gesamten Dampf durch ein Absorptionsmittel zu absorbieren: wenn der Apparat dicht war, muss die Gewichtszunahme des Absorptionsmittels gleich der Summe der Gewichtsabnahmen von Lösung und Lösungsmittel sein.

Bezeichnet man mit G_L den Gewichtsverlust der Lösung, mit G_M den des reinen Lösungsmittels, ferner mit P_L und P_M die Dampfdrucke von Lösung resp. Lösungsmittel, so ist die relative Dampfdruckerniedrigung

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = \frac{G_M}{G_M + G_L}$$

Da der Druck und mithin das Volum des Gases, welches aus dem letzten Gefäß mit Lösung austritt, merklich verschieden sein kann vom Druck beim Verlassen des Lösungsmittels, so müssen die entsprechenden Drucke gemessen und in Rechnung gesetzt werden.

Die Formel hat die Gestalt

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{G_L}{G_M + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M}$$

wo B_L der Druck des Gas- und Dampfgemenges beim Austritt aus der Lösung, B_M beim Austritt aus dem Lösungsmittel ist. Ebenso muss die Volumzunahme durch Zutritt von Dampf bei flüchtigen Lösungsmitteln berücksichtigt werden.

Die vollständige Formel lautet:

$$\frac{P_M - P_L}{P_L} = 1 - \frac{\frac{G_L}{G_M + G_L} \cdot \frac{B_L}{B_M}}{1 - \frac{P_M}{B_M} \cdot \frac{G_M}{G_M + G_L}}$$

Der Dampfdruck des Lösungsmittels P_M tritt rechts in einem Korrektionsgliede auf und kann daher aus Tabellen entnommen werden.

Der relativen Dampfdruckerniedrigung ist der Molenbruch $\frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole L. Mittel} + \text{Mole Gelöstes}}$ und bei verdünnten Lösungen das Verhältnis $\frac{\text{Mole Gelöstes}}{\text{Mole L. Mittel}}$ proportional, woraus sich alle übrigen Grössen ergeben.

Da die relative Dampfdruckverminderung von der Temperatur in ziemlich weitem Umfange unabhängig ist, so braucht man nicht während der ganzen über 6—12 Stunden sich erstreckenden Versuchsdauer die Temperatur unveränderlich zu erhalten. Wohl

aber müssen die Apparate zu jeder Zeit unter einander gleiche Temperatur haben. Man hat daher Sorge zu tragen, dass die Apparate keinen plötzlichen und einseitigen Temperatureinflüssen ausgesetzt werden, und umgibt sie zu diesem Zweck mit Schutzwänden von schlechten Wärmeleitern oder setzt sie auch vollständig in ein grosses Wasserbad.

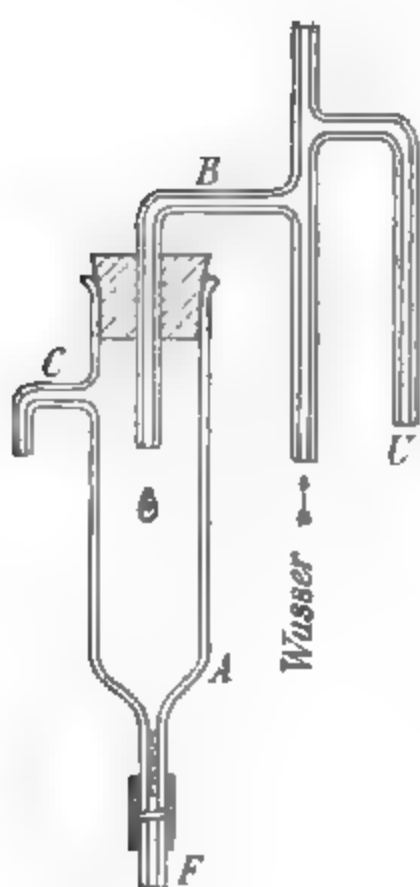


Fig. 208.

Gasströme, Luftpumpen und Ähnliches. Einen beliebig lange dauernden Strom atmosphärischer Luft zum Trocknen, für Dampfdruckbestimmungen und dergleichen erzeugt man durch den beistehend abgebildeten kleinen Apparat, Fig. 208 (Kekulé). Durch das enge Glasrohr *B* wird Wasser zugeführt, sodass es in einzelnen Tropfen herabfällt; an das untere Ende der Pumpe *A* ist ein möglichst langes enges Fallrohr *F* gesetzt, in welchem die Wassertropfen herabgleiten, wobei sie ihr mehrfaches Volum Luft mit-

nehmen. Soll der Apparat lange Zeit ununterbrochen und gleichförmig wirken, so muss *B* mit einem Überlaufrohr *U* verbunden werden, in welchem eine konstante Druckhöhe erhalten wird. Bei *C* erhält man eine Saugwirkung. Je geringer der Unterdruck ist, der beansprucht wird, um so mehr Luft schafft die Pumpe; sie ist daher nur für geringe Druckverminderungen anzuwenden.

Will man sich derselben Pumpe zum Erzeugen von Druckluft (mit geringem Überdruck) bedienen, so lässt man sie bei *C* offen, und führt das Fallrohr *F* in ein Gefäss wie Fig. 209 oder Fig. 210. In diesem scheiden sich Luft und Wasser, welche durch *F* zugeführt werden, erstere wird im Gefässe gesammelt, letzteres läuft über den Rand des Cylinders, oder durch das Rohr ab.

Handelt es sich um die Erzeugung grösserer Druckunterschiede, so benutzt man die mit der Wasserleitung zu verbindenden Wasserluftpumpen, die aus Glas oder Messing gefertigt in den Handel

kommen. Erstere sind wegen ihrer Durchsichtigkeit und Wohlfeilheit vorzuziehen; ihre Zerbrechlichkeit kommt bei dem geringen Preise wenig in Betracht. Sie werden in sehr verschiedenen Formen hergestellt; im hiesigen Laboratorium hat sich die Pumpe von Wetzell gut bewährt. Die einzelnen Exemplare sind oft recht verschieden in der Wirkung; man sucht sich mit Hilfe eines Manometers aus einem Vorrat das beste aus.

Die Wasserluftpumpen werden mit Hilfe von Druckschlauch (Gummischlauch mit Einlagen oder auch Hülle von Leinwand), den man mit besponnenem Kupferdraht festbindet, an den Wasserhahn befestigt. Es ist vorteilhaft, den hierzu bestimmten Hahn ziemlich hoch über dem Wasserbecken anbringen zu lassen; man kann dann das aus der Pumpe ausströmende Wasser noch wenn nötig anderweit verwenden, und so einen zweiten Wasserhahn für den gewöhnlichen Gebrauch ersparen.

Setzt man das untere Ende der Wasserluftpumpe in eine am Boden tubulierte Flasche von 2 l oder mehr, an deren Tubus der Ausfluss des Wassers durch einen Hahn geregelt werden kann, so erhält man ein ziemlich wirksames Gebläse, Fig. 211). Man regelt den Ausflusshahn so, dass bei der Thätigkeit die Flasche etwa zu einem Drittel mit Wasser gefüllt bleibt. Ebenso kann man die Fig. 209 und 210 skizzierten Apparate verwenden, nur muss man die Dimensionen der Apparate in vertikaler Richtung vergrössern und das Abflussrohr in Fig. 210 sehr weit wählen. Der Druck, der zum

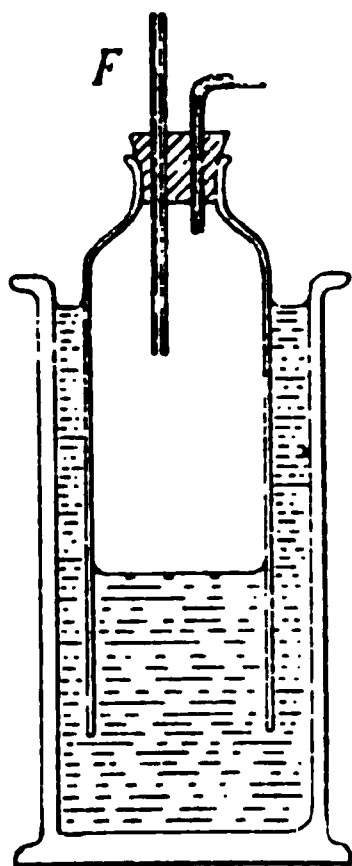


Fig. 209.

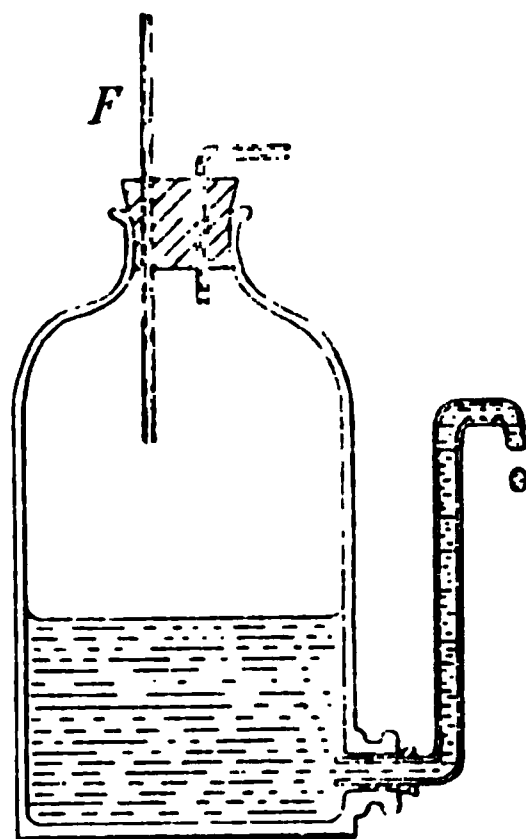


Fig. 210.

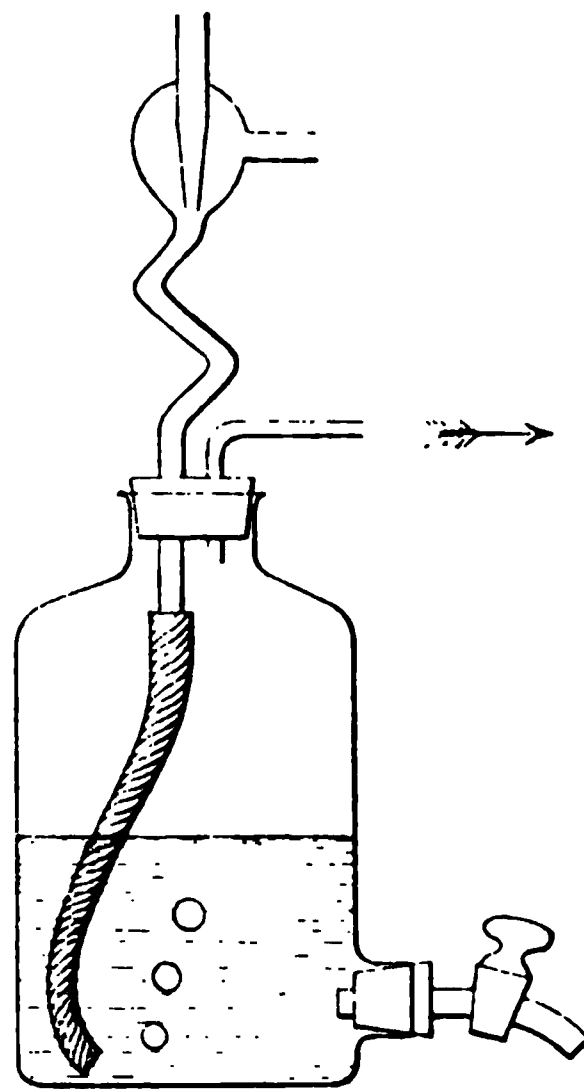


Fig. 211.

Betreiben eines mittleren Gebläses erforderlich ist, beträgt, beiläufig gesagt, ca. 30 cm Wasser.

Zur vorübergehenden Herstellung grösserer Drucke (bis 5 Atmosphären) dienen zweckmässig Fahrradpumpen, mit deren Hilfe Luft in Champagnerflaschen komprimiert wird (Beckmann).

Handelt es sich darum, den Druck eines Luftstromes konstant zu erhalten, so zweigt man von der Hauptleitung eine Nebenleitung

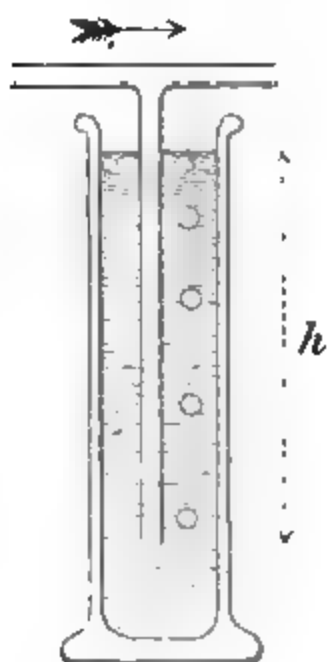


Fig. 212.

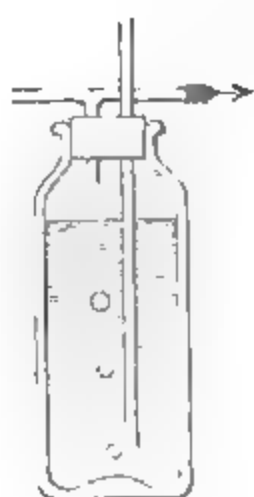


Fig. 213.

zum Regulator ab. Dieser besteht, wenn es sich um Überdruck handelt, einfach aus einer Glasröhre, welche in einem mit Wasser gefüllten, oben offenen Standcylinder eingesenkt ist (Fig. 212). Der Überdruck wird durch die Tiefe h der Röhrenmündung unter der Wasseroberfläche bestimmt, indem jeder Überschuss an Gas durch das Rohr entweicht. Ist dagegen ein Unterdruck konstant zu halten, so benutzt man eine Mariottesche Flasche (Fig. 213), welche an die Leitung geschaltet ist. Wirkt die

Pumpe zu stark, so tritt Luft durch die beiderseits offene Röhre ein und es erhält sich der konstante Unterdruck. Damit derartige Regulatoren ihren Zweck erfüllen, macht man die Röhren ziemlich weit und regelt den Strom so, dass eine langsame Folge von Blasen auftritt.

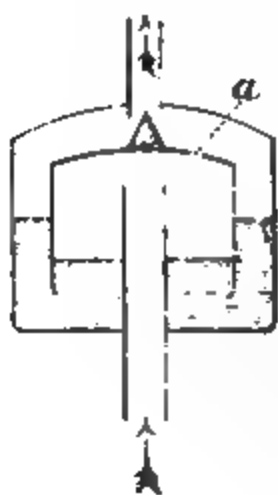


Fig. 214.

Zur Druckregulierung können häufig auch Vorrichtungen dienen, die nach demselben Prinzip eingerichtet sind, wie die Thermoregulatoren. Durch den Überdruck wird ein bewegliches Glied bethätigt, welches den Austritt des Gases um so mehr hemmt, je grösser der Überdruck ist. Hierzu dient entweder (Fig. 214) eine kleine schwimmende Glocke, auf welcher ein Kegel befestigt ist, der in die Ausflussöffnung tritt; im oberen Teil der Glocke ist eine Öffnung a für den Durchtritt des Gases angebracht.

Je grösser der Druck im Innern der Glocke ist, um so weiter tritt der Kegel k in die Ausflussöffnung ein, und hemmt entsprechend

den Gasstrom. Man erhält solche Regulatoren¹⁾, welche zur Regulierung von Leuchtgasströmen dienen, in den Handlungen für Gas- und Wasserleitungsanlagen; sie sind gewöhnlich auf eine bestimmte Zahl von Litern pro Stunde geacht und lassen sich nicht auf beliebige Mengen einstellen. Sehr brauchbar, weil einstellbar, ist der Regulator von Moitessier.

Nach gleichem Prinzip sind ähnliche „trockene“ Regulatoren eingerichtet, welche statt der schwimmenden Glocke elastische Membranen enthalten, auf welche ein wechselnder Druck durch Gewichte oder Federn ausgeübt wird. Derartige Apparate sind gleichfalls insbesondere für Leuchtgas in Anwendung und in den entsprechenden Handlungen vorrätig. Im hiesigen Laboratorium hat sich der Gasdruckregulator von Elster gut bewährt.

Eine Anzahl verschiedener Gase, wie Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Sauerstoff, Wasserstoff, Stickoxydul, Ammoniak, Chlor erhält man gegenwärtig in komprimiertem, resp. verflüssigtem Zu-

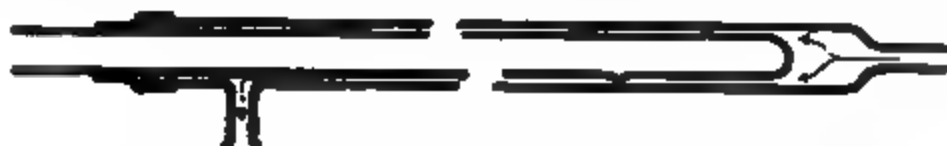


Fig. 215.

stande im Handel. Sie werden in metallenen (meist stählernen) Cylindern aufbewahrt und versendet. Beim Gebrauch muss der sehr starke Druck, unter dem sie stehen, entsprechend reduziert werden; die dazu erforderlichen Hähne und Reduzierventile werden von den Händlern gleichfalls geliefert.

Die Regelung von Gasströmen von geringerem Druck werden mit Hähnen bewirkt, die man in beliebiger Gestalt anwenden kann; am bequemsten sind Schraubenquetschhähne, wie sie in allen Apparatenhandlungen käuflich sind. Es ist im allgemeinen nicht ganz leicht, eine einigermaßen feine Regulierung mit einem solchen Hahn auszuführen, da gerade in der entscheidenden Stellung sehr geringe Bewegungen des Hahnes grosse Änderungen des Widerstandes bewirken. Viel leichter gelingt die Regulierung, wenn man zwei Hähne hinter einander in die Leitung schaltet; der erste wird dazu benutzt, zuerst eine annähernde

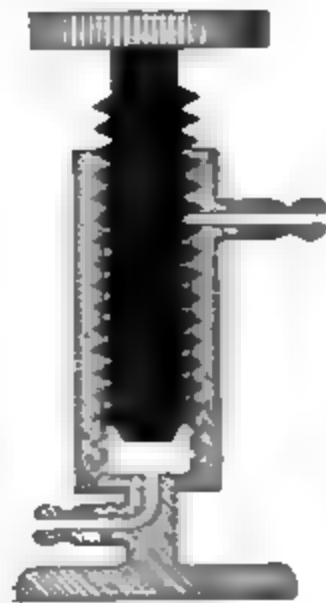


Fig. 216.

¹⁾ Über einen derartigen mit einfachen Mitteln herzustellenden Regulator siehe Pringsheim, Wied. Ann. 45. 437 (1892).

Einstellung zu bewirken, und der zweite gestattet dann mit viel grösserer Leichtigkeit, die endgiltige Feinstellung zu erreichen. Für Dauerversuche sind Glaskapillaren das beste Mittel, um einen Gasstrom konstant zu erhalten. Eine sehr feine Einstellung wird durch die Fig. 215 skizzierte Anordnung erreicht. In dem Gaszuleitungsrohr bewegt sich, zentriert durch einige Siegelack- oder Glaswarzen ein etwas engeres zugeschmolzenes Glasrohr. Das Gas passiert den Hohlzylinder, dessen Länge durch Einschieben oder Ausziehen verändert werden kann. Handlicher und noch feiner regulierbar ist eine Schraube mit Mutter (Fig. 216), deren Gänge ein wenig abgedreht sind, so dass zwischen Schraube und Mutter ein spiralförmiger Kanal übrig bleibt.

Fünfzehntes Kapitel.

Elektrische Messungen. Allgemeines. Technisches.

Elektrische Grössen und Einheiten. Alle elektrischen Grössen lassen sich als Funktionen zweier Faktoren der elektrischen Energie: der Elektrizitätsmenge und der Potentialdifferenz (der elektromotorischen Kraft, des Spannungsabfalls¹⁾) ausdrücken, und

¹⁾ Zur Unterscheidung der Ausdrücke: Potentialdifferenz, Spannungsabfall, elektromotorische Kraft — welche Grössen gleicher Dimension sind — mögen folgende Auseinandersetzungen dienen:

Die Potentialdifferenz (oder Spannung oder Spannungsdifferenz) zwischen a und b ist gleich der Differenz: Potential von a minus Potential von b . (Vorzeichen beachten!)

Die Potentialdifferenz zwischen zwei Punkten eines homogenen stromdurchflossenen Leiters soll speziell mit dem Ausdruck Spannungsabfall (oder Potentialabfall) bezeichnet werden. Ein Spannungsabfall zwischen zwei Punkten a b besteht nur während des Stromes und ist gleich dem Produkt: Widerstand ab mal Stromstärke in der Richtung $a \rightarrow b$ (Vorzeichen beachten!). Der Spannungsabfall innerhalb eines aus mehreren homogenen Stücken ab , bc , cd zusammengesetzten Leiters ad ist gleich der Summe der Spannungsabfälle $a \rightarrow b$, $b \rightarrow c$, $c \rightarrow d$, also gleich dem Produkt: Gesamtwiderstand ad mal Stromstärke $a \rightarrow d$.

Die elektromotorische Kraft (abgekürzt E. K.) innerhalb eines Leiters ab ist gleich der Potentialdifferenz ab , falls kein Strom durch den Leiter fliesst. Ist ein Strom vorhanden, so ist die E. K. gleich der Potentialdifferenz ab (Vorzeichen beachten!) minus gesamter Spannungsabfall zwischen a und b (Vorzeichen beachten!) oder minus das Produkt Gesamtwiderstand ab mal Stromstärke $a \rightarrow b$ (Vorzeichen beachten!).

alle elektrischen Messungen laufen in letzter Instanz auf die Bestimmung dieser Grössen hinaus. Doch ist es in vielen Fällen möglich, durch Messung anderer abgeleiteter Grössen bequemer zum Ziel zu gelangen, und von diesen spielen die wichtigste

Rolle: die Stromstärke $= \frac{\text{Elektrizitätsmenge}}{\text{Zeit}}$; der Widerstand $= \frac{\text{Potentialdifferenz}}{\text{Stromstärke}}$ sowie deren reziproker Wert die Leitfähigkeit $= \frac{\text{Stromstärke}}{\text{Potentialdifferenz}}$.

Die Bedeutung dieser abgeleiteten Grössen liegt zum Teil in ihrer theoretischen Wichtigkeit (z. B. Leitfähigkeit), zum Teil darin, dass sie sich leichter unmittelbar messen lassen (Stromstärke durch Galvanometer resp. Tangentenbussole), oder leichter herstellen und aufbewahren lassen (Widerstand).

Die Einheiten der Faktoren der elektrischen Energie sind so gewählt, dass die Einheit der elektrischen Energie gleich 1 Joule $= 10^7 \text{ Erg}$ ist. Die theoretische Definition der Faktoren ist auf einem ziemlich umständlichen und nichts weniger als einwandfreien Wege bewerkstelligt worden; uns interessiert hier ausschliesslich das praktische Ergebnis.

Einheit der Elektrizitätsmenge — das Coulomb — ist durch internationale Vereinbarung dahin festgelegt, dass sie aus einer Silbernitratlösung beim Innehalten gewisser Bedingungen 0.0011180 g Silber ausscheidet. Der mittlere Fehler, mit der ein Coulomb reproduziert werden kann, beträgt etwa $\pm 0.03\%$. Die wahrscheinliche Abweichung vom „theoretischen“ Coulomb ist kleiner als der obige mittlere Fehler der Reproduzierbarkeit.

Die Einheit des Widerstandes — das Ohm — ist international durch den Widerstand definiert, den eine cylindrische Quecksilbersäule von 106.300 cm Länge und 14.4521 g Masse bei 0° hat. Das Ohm lässt sich innerhalb $\pm 0.001\%$ reproduzieren. Das internationale Ohm ist wahrscheinlich um 0.02% grösser als das „theoretische“, doch ist dieser Unterschied mit einem möglichen Fehler von $\pm 100\%$ behaftet.

Zwischen zwei Punkten ab eines Leiters kann nur dann eine Potentialdifferenz bestehen, wenn zwischen a und b eine E. K. vorhanden ist, oder wenn der Leiter von einem Strom durchflossen wird.

In ungeschlossenen und stromlosen Leitern ist die E. K. gleich der Potentialdifferenz. In geschlossenen Kreisleitern ist die algebraische Summe der elektromotorischen Kräfte und des gesamten Spannungsabfalls gleich Null.

Unter dem spezifischen Widerstand (σ) versteht man den Widerstand eines in der Richtung der Achse durchflossenen geraden Prismas von 1 cm Länge und 1 cm² Basisfläche. Der Widerstand eines der Länge nach stromdurchflossenen Prismas von der Länge l cm, dem Querschnitt q cm² und dem spezifischen Widerstand σ beträgt $\sigma \cdot \frac{l}{q}$ Ohm. Das Reziproke des spezifischen Widerstandes ist die spezifische Leitfähigkeit (κ).

Die Einheit der Potentialdifferenz — das Volt — wird als diejenige Potentialdifferenz definiert, welche an den Enden eines Ohms vorhanden sein muss, damit ein Coulomb pro Sekunde durch diesen Widerstand fliesst. Das internationale Volt ist mithin eine abgeleitete Einheit und der mittlere Fehler der Reproduzierbarkeit kann nicht kleiner als der des weniger gut definierten Faktors, des Coulombs sein; er beträgt mithin etwa $\pm 0.03\%$ ¹⁾. Das internationale Volt stimmt mit dem theoretischen innerhalb etwa $\pm 0.06\%$ überein.

Über die Einheit der Stromstärke — das Ampère — gilt dasselbe, was über das Coulomb gesagt wurde, da die Zeit sich praktisch fehlerfrei messen lässt.

Die Einheiten der elektrischen Energie — das Volt-coulomb — und der elektrischen Leistung — das Volt-ampère — stimmen nach obigem innerhalb etwa $\pm 0.08\%$ mit dem Joule ($= 10^7$ Erg) und Watt ($= \frac{10^7 \text{ Erg}}{\text{Sekunde}}$) überein.

Der mittlere Fehler, mit dem sämtliche elektrische Grössen relativ gemessen, d. h. unter sich und mit willkürlichen Einheiten verglichen werden können, beträgt im günstigsten Fall $\pm 0.0001\%$.

Da von allen elektrischen Grössen Widerstände am leichtesten gemessen und verglichen werden können, so werden in praxi alle Messungen direkt oder indirekt auf Widerstands-Messungen und -Vergleichungen zurückgeführt.

Die dekadisch abgeleiteten Hilfseinheiten werden in der üblichen Weise durch Vorsetzen der Wörter Milli (10^{-3}) Mikro (10^{-6}), Mega (10^6) etc. gekennzeichnet. Häufig benutzt werden auch die Grössen Ampèrestunde = 3600 Coulomb, Wattstunde = 3600 Joule und das elektrochemische Äquivalent (F) = 96540 Coulomb.

¹⁾ In Wirklichkeit lassen sich jetzt Potentialdifferenzen mit Hilfe von „Normal-elementen“ mit einer weit grösseren Genauigkeit, nämlich bis auf etwa $\pm 0.005\%$ bequem reproduzieren. Es wäre daher besser, wenn man Ohm und Volt als primäre, und das Coulomb als abgeleitete Einheit definierte.

Stromquellen. Die ausgiebigste, zweckmässigste und konstanteste Stromquelle sind Bleiakkumulatoren¹⁾, doch setzen sie eine elektrische Anlage zum Laden voraus, denn das Aufladen mit Elementen oder mit Thermosäulen ist sehr umständlich.

Die braune Superoxydelektrode ist der positive, die graue Bleielektrode der negative Pol. Die Anzahl der Bleielektroden ist fast immer um eine grösser als die der Superoxydelektroden. Die E. K. eines frisch geladenen Akkumulators beträgt 2.2 bis 2.5 Volt, sinkt jedoch bei Stromschluss bald auf ca. 2 Volt, wo sie längere Zeit konstant bleibt. Nach längerem Nichtgebrauch steigt die E. K. meist ein wenig. Die Elektrizitätsmenge, die ein Akkumulator liefern kann, beträgt rund 0.04 Ampèrestunden pro cm^2 messbare Bleisuperoxydoberfläche und ist um so grösser, je langsamer die Ladung und Entladung stattfindet. Die geringste Lade- oder Entladezeit ist ca. 4 Stunden, d. h. die maximale Stromstärke, welche ein Akkumulator beim Laden oder Entladen ohne Schaden verträgt, ist 0.01 Ampère pro cm^2 . Akkumulatoren sollen nicht unter 1.7 Volt entladen werden, vor allem nicht längere Zeit im entladenen Zustande belassen werden. Das spezifische Gewicht der Säure eines geladenen resp. frisch zusammengestellten Akkumulators beträgt etwa 1.18, nach dem Entladen etwa 1.15. Die Säure soll vor allem eisenfrei sein, und die Platten mindestens 1 cm überdecken. Beim Laden wird der positive Pol des Akkumulators resp. der Batterie mit dem positiven Pol der Stromquelle, der negative Pol mit dem negativen Pol unter Zwischenschaltung eines Widerstandes (s. w. u.) und eines Strommessers verbunden und der Widerstand so einreguliert, dass die gewünschte Stromstärke durchgeht. Um (z. B. bei Lichtanlagen) die Pole zu unterscheiden, verbindet man sie mit einem Fliesspapierstreifen, der mit einer phenolphthaleinhaltigen Glaubersalzlösung getränkt ist; am negativen Pol rötet sich das Papier. Geladen wird für gewöhnlich bis zur kräftigen Gasentwicklung, bei frisch zusammengestellten und längere Zeit entladen gewesenen Akkumulatoren muss nach Beginn der Gasentwicklung noch längere Zeit mit der Hälfte des Maximalstroms weiter geladen werden. Um das lästige Verspritzen der Säure während der Gasentwicklung zu verhindern, ist es gut, über die Säure eine Schicht Paraffinöl zu giessen. Wenn im Laufe der Zeit das ursprüngliche Niveau sinkt, braucht dann nur destilliertes

¹⁾ Im hiesigen Laboratorium haben sich die Akkumulatoren System Pollack, Frankfurt a. M., durch ihre Unverwüstlichkeit ausgezeichnet bewährt.

Wasser nachgefüllt zu werden. Kurzschlüsse durch abfallende Superoxydschichten oder durch Verbiegen der Platten werden sofort entfernt, worauf man den Akkumulator alsbald aufladet.

Von primären Elementen kommen für einigermassen starke konstante Ströme (0.01 Ampère pro cm^2 der positiven Elektrode) die sog. Cupron-Elemente in Betracht¹⁾, deren negativer Pol aus amalgamiertem Zink, deren positiver Pol aus Kupferoxyd resp. Oxydul besteht, die in Natronlauge tauchen. Die normale E. K. beträgt 0.85 Volt; die Kapazität 0.2 Ampèrestunden pro cm^2 der positiven Elektrode. Die Kupferoxydelektrode kann an der Luft regeneriert werden.

Für alle Zwecke, bei denen schwächere Ströme (bis zu 0.1 Ampère) benutzt werden können, sind Braunstein-Elemente nach Leclanché die zweckmässigsten. Man erhält sie in verschiedenen Formen im Handel und wendet am besten solche an, bei denen die Braunsteinfüllung erneuert werden kann, sei es in Gestalt von geformten Stücken, die an der leitenden Kohleplatte mit Gummiringen befestigt werden, oder in Gestalt eines Gemenges aus Brocken von Braunstein und Koks, in welches man die Kohleplatte steckt. Die Salmiaklösung soll nicht gesättigt sein; 20 bis 25% sind ein zweckmässiger Gehalt. Haben sich viel Krystalle von Chlorzinkammonium angesetzt, so fügt man zweckmässig ein wenig Salzsäure zu, worin sie sich bald auflösen; ein Überschuss der Säure ist zu vermeiden, da er das Zink auflösen würde. Die E. K. ist 1.2 bis 1.4 V.; sie bleibt bei geringer Beanspruchung des Elements (einige Hunderstel Ampère) recht konstant und stellt sich auch nach stärkeren Strömen in der Ruhe bald wieder her.

Recht konstante und andauernde Ströme von mittlerer Stärke bis zu einigen Ampère, erhält man mit Thermosäulen, von denen gegenwärtig einige ganz zweckmässige Formen in den Handel kommen²⁾. Die wesentlichste Schwierigkeit solcher Säulen liegt in der Gefahr der Überhitzung, wodurch die Elemente schmelzen und die Säule verdorben wird. Es wird daher immer am besten sein, einen Gasdruckregulator einzuschalten, um solchen Zufällen vorzubeugen. Über einen sehr zweckmässigen Spannungsregulator für Thermosäulen siehe Danneel, Zeitschr. Elektrochem. 3, 81 (1890).

Für manche Zwecke bedarf man geringer Elektrizitätsmengen

¹⁾ Lieferanten Umbreit und Matthes, Leipzig. Über Behandlung vergl. Jordis, Zeitschr. Elektrochem. 7, 469

²⁾ Im hiesigen Laboratorium hat sich die Gölchersehe Thermosäule bewährt.

hohen Potentials, die man durch den Aufbau einer grösseren Anzahl, 100 und mehr einzelner Elemente, erlangt. Am wohlfeilsten sind solche Batterien nach dem Typus der Leclanché-Elemente herzustellen. Man setzt in ein passendes Gestell aus trockenem Holze die erforderliche Anzahl von Cylindern (Pulvergläsern) mittleren Kalibers, die man zur Hälfte mit einem Gemenge von Braunstein und Koks füllt; in jedes Glas wird ein 3 bis 5 mm starker Stab von leitender Kohle gesteckt, wie man solche für Bogenlampen jetzt wohlfeil im Handel findet. Ferner werden Zinkstäbe von 5 cm Länge mit angelöteten, ausgeglühten Kupferdrähten versehen; man wickelt jeden Draht fest um einen Kohlenstab und steckt das Zink in das nächste Glas. Ein zwischengestecktes Stück Pappe schützt es gegen die unmittelbare Berührung mit der Kohle. In die Gläser kommt eine 20%ige Salmiaklösung und darüber eine Schicht Mineralöl von 1 cm Höhe.

Über die Herstellung von Akkumulatoren¹⁾ zu demselben Zweck siehe Zehnder, Wied. Ann. **49**, 556 (1893); Feussner (Voits Sammlung elektrotechnischer Vorträge I, Heft 3). Vergl. auch Seite 333.

Leitungen, Schlüssel, Klemmschrauben. Zu elektrischen Leitungen dient fast ausnahmslos Kupferdraht, welchen man meist in mit Seide oder gewachster Baumwolle besponnenem und dadurch isoliertem Zustande anwendet. Je nachdem man stärkere oder schwächere Ströme zu leiten hat, wählt man den Draht entsprechend stark; für 10 Ampère genügt ein Durchmesser von 1.5 mm, für ein Ampère 0.3 mm. Dünnerer Draht als 0.3 mm ist nicht bequem zu Leitungen anzuwenden, weil die Klemmschrauben dünneren Draht oft schlecht fassen.

Für biegsame Verbindungen wendet man Kabeldraht resp. „Klingelschnur“ an, deren Enden man an kurze dickere Kupferdrähte lötet; denselben Dienst leisten zu engen Spiralen aufgewundene Drähte, oder mehrere umeinandergewundene ganz dünne Drähte, deren Enden an dickeren Kupferdraht angelötet werden.

Die Verbindung mehrerer Drähte bewirkt man, wenn sie dauernd sein soll, durch Löten, und zwar meist mit Weichlot (s. w. u.). Da solche Lötungen alsbald locker werden, wenn sie sich mit Quecksilber amalgamieren, so gewöhne man sich daran, die Lötstellen nach ihrer Herstellung sofort mit irgend einem Firniss (Spirituslack,

¹⁾ Derartige Hochspannungsbatterien werden von Bornhäuser, Charlottenburg, geliefert.

Zaponlack u. s. w.) zu überziehen, um dieser bei elektrischen Messungen stets naheliegenden Gefahr vorzubeugen.

Lösbare Verbindungen werden mit Klemmschrauben bewirkt, welche in sehr mannigfaltiger Gestalt in den Handel kommen. Für kleinere Apparate ist die von Ludwig angegebene und bestehend (Fig. 217) in natürlicher Grösse gezeichnete Form recht zweckmässig.

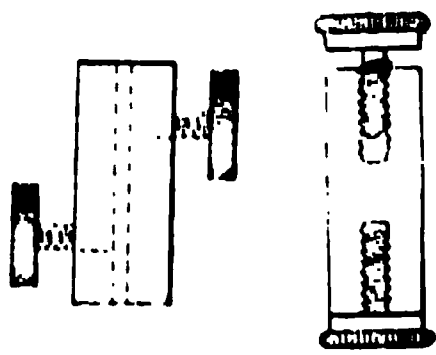


Fig. 217.



Fig. 218.

Man achte beim Einkauf darauf, dass beim Niederschrauben die Querbohrung völlig geschlossen wird, da sonst namentlich dünnere Drähte schlecht gefasst werden. Sehr bequem ist in dieser Hinsicht die in Fig. 218 abgebildete Form, die dünne, dicke und flache Drähte gleich gut fasst.

Sollen leitende Verbindungen leicht gelöst und geschlossen werden, so dienen Stöpsel, wie sie zuerst von Siemens bei seinen Rheostaten in Anwendung gebracht wurden. Sie bestehen aus schwach kegelförmigen, etwa 5 mm starken Stücken von Metall,

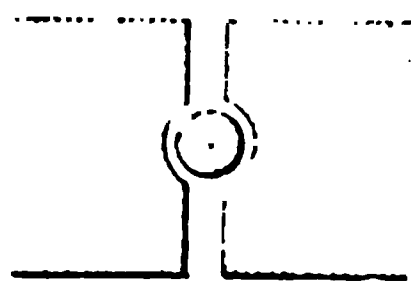


Fig. 219.

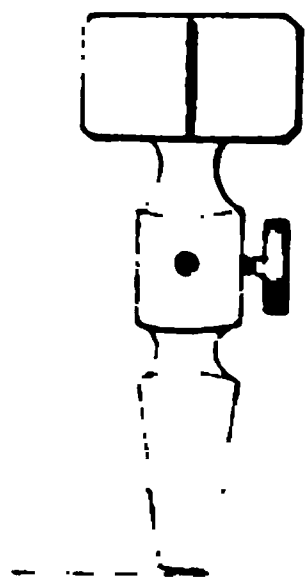


Fig. 220.

meist Messing, welche in entsprechend gebohrte Löcher der Apparateile eingesetzt werden. Man kann sie in zwei Weisen verwenden: entweder, indem man zwei Stücke durch einen zwischen-gesetzten Stöpsel mit einander verbindet, Fig. 219, oder indem man den Stöpsel mit einer Klemmschraube versieht, um einen Leitungsdraht daran zu befestigen, und ihn in ungeteilte Löcher setzt, Fig. 220. Die Stöpsel sind darin sehr wertvoll, dass sie einen sehr geringen Widerstand bedingen, und daher überall dort angewendet werden können, wo der Widerstand der Leitung nicht geändert werden soll. Es ist indes zu beachten, dass Messing in der Laboratoriumsatmosphäre sich leicht mit einer schlecht leitenden Schicht überzieht. Derartige Stöpsel müssen daher von Zeit zu Zeit mit feinem Schmirgelpapier geputzt werden.

Auch sonst müssen Stöpsel die widerstandsfreie Verbindungen herstellen sollen (bei Rheostaten), gut behandelt werden. Der Konus darf nie direkt auf den Laboratoriumstisch gelegt oder mit den Fingern angefasst werden. Beim Nichtgebrauch eines Rheostaten müssen alle Stöpsel gelockert werden. Beim Gebrauch werden sie fest eingedreht. Von Zeit zu Zeit reibt man den Konus mit etwas Petroleum ab.

Ein bequemer, sicherer und wohlfeiler Schlüssel für elektrische Leitungen wird folgendermassen erhalten. Auf ein Brettchen werden zwei längliche Stücke Flachmessing mit je einer Klemmschraube und einer versenkten Holzschraube so befestigt, dass das eine flach aufliegt, während das andere mittelst einer Unterlage von dünnem Holz einige Millimeter höher gelagert ist, und über das erste um 1 cm hinübergreift (Fig. 221). In diesem Teil wird eine Schraube angebracht, welche beim Zudrehen den Stromschluss bewerkstelligt, beim Aufdrehen ihn unterbricht. Platinkontakte sind nicht nötig, da durch die drehende Bewegung die Berührungsstellen rein gehalten werden. Das Prinzip der Schraubenkontakte lässt naturgemäss eine sehr mannigfaltige Anwendung zu und kann die bisher zu diesem Zweck angewendeten Stöpsel fast überall mit Vorteil ersetzen, da hier keine losen Teile vorhanden sind, welche verloren gehen oder verdorben werden können.

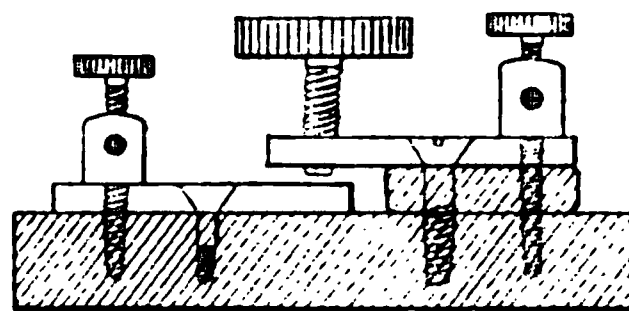


Fig. 221.

Für augenblicklichen Stromschluss dienen endlich Taster, Fig. 222. Ein 1 cm brei-

tes und 0.1 cm dickes Stück Flachmessing von 8–10 cm Länge wird gebogen, wie gezeichnet, und mittelst einer Klemmschraube und einer Holzschraube auf einem Brettchen be-

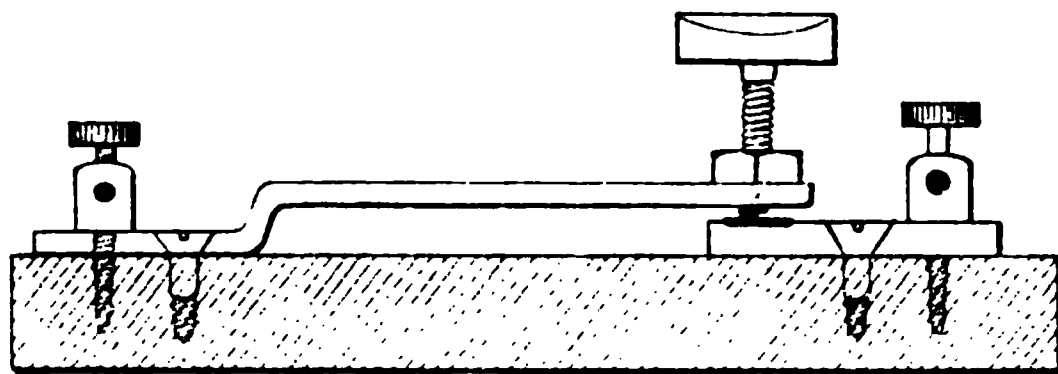


Fig. 222.

festigt. Durch das freie Ende geht eine Schraube mit isolierendem Kopf von Hartgummi, deren Lage mittelst einer beweglichen Mutter festgestellt werden kann. Unter der Schraube liegt ein zweites Stück Messing, das gleichfalls eine Klemmschraube trägt. Der besseren Leitung wegen kann man auf das eben gefeilte Ende der Kontaktschraube ein Platinplättchen löten, und ein zweites, grösseres an die entsprechende Stelle des zweiten Messingstückes. Man stellt die Kontaktschraube so, dass sie nur um einen Bruchteil eines Millimeters von der Platte absteht, damit ein ganz schwacher Druck zur Herstellung der Berührung genügt. Federt der Schlüssel zu hart, so kann man ihn durch Dünnefeilen in der Nähe der Biegung nachgiebiger machen.

Solche Taster dienen namentlich in Verbindung mit dem

Galvanometer und Elektrometer. Man bringt sie so an, dass sie beim Beobachten bequem zur Hand liegen, sodass sie auch ohne Hinsehen gefunden werden können. Sehr bequem ist daher häufig das Anbringen derartiger Taster am Boden, wo sie durch Auftreten mit dem Fuss bethätigt werden.

Praktisch widerstandsfrei und sehr mannigfaltig in ihrer Anwendung sind Verbindungen, die man mit Hilfe von Quecksilber erhält. Die Enden der Leitung gehen in gut amalgamierte¹⁾ Kupferdrähte aus, und indem man je zwei oder mehrere derartige Enden in ein gemeinsames Quecksilbergefass stellt, erhält man die gewünschte Verbindung.

Quecksilbernäpfe lassen sich aus sehr verschiedenen Materialien herstellen. Wo es sich nicht um sehr gute Isolierungen handelt, bohrt man in ein Brettchen von trockenem Holze, sonst in einen Paraffinklotz Löcher von 0.6—1 cm Weite und etwa 2 cm Tiefe, deren Boden man zweckmässig mit einem Korkscheibchen versieht und die man zur Hälfte mit Quecksilber füllt. Zweckmässig ist es, das Brettchen mit einem schmalen erhöhten Rand zu versehen, um das verspritzte Quecksilber zusammen zu halten, auch kann man das Brett in eine kleine rechteckige Schale stellen, wie sie zu photographischen Zwecken dienen. Ferner lassen sich gute Näpfe aus Korken, die mit Siegellack auf einem Holzbrettchen oder dergleichen befestigt werden, mittelst des Korkbohrers herstellen; lötet man die Enden der Leitungen an Stecknadeln, so kann man durch Festspiessen der letzteren in dem Material des Näpfchens das sonst häufig lästige Herausspringen der Leitungsenden aus dem Quecksilber auf einfache Weise vermeiden (Quinke). Für diesen Zweck ist es indessen gut, sich kupferne Nadeln zu machen, da das Zink der messingenen Nadeln sich sehr reichlich im Quecksilber löst, und es schmierig macht, während Kupfer nur in sehr geringer

¹⁾ Es ist zu beachten, dass amalgamiertes Kupfer sich in der Laboratoriumsluft mit einer schlechter leitenden Schicht überzieht. Bei Präzisionsmessungen sieht man daher besondere Näpfchen vor, in welche die Kupferdrähte beim Nichtgebrauch gesteckt werden und erneuert ausserdem häufig die Amalgamierung.

Man amalgamiert Kupferdrähte, indem man sie durch eine Schicht mit Salpetersäure angesäuerter Mercuronitratlösung in darunter befindliches Quecksilber taucht, abspült und abreibt. Da das Amalgamieren eine sehr häufig vorkommende Operation ist, so hält man eine Flasche mit angesäuerter Mercuronitratlösung und Quecksilber vorrätig, in die man alle verunreinigten Quecksilberreste giesst.

Platin wird galvanisch in angesäuerter Mercuronitratlösung amalgamiert. Soll das Quecksilber gut haften, so muss zuerst durch einen stärkeren Strom Wassertoff am Platin entwickelt werden.

Menge von Quecksilber gelöst wird. Etwas weniger sicher und widerstandsfrei sind stählerne Nadeln, die viel sauberer sind; überzieht man sie elektrolytisch mit Kupfer, so lassen sie sich auch amalgamieren, und geben dann ganz zuverlässige Kontakte.

Sehr saubere Quecksilbergefäße erhält man aus zugeschmolzenen Glasröhrchen, die man in die Löcher eines Brettchen einkittet. Um das Herauspringen der Drähte zu verhindern, lötet man sie an Kupferbügel, die auf Brettchen befestigt sind (Fig. 223). Bei Quecksilberkontakten die häufig geöffnet und geschlossen wird, ist es immerhin ratsam, bewegliche Zuleitungen zu benutzen.

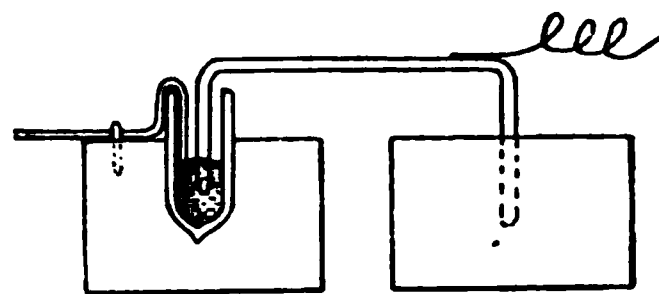
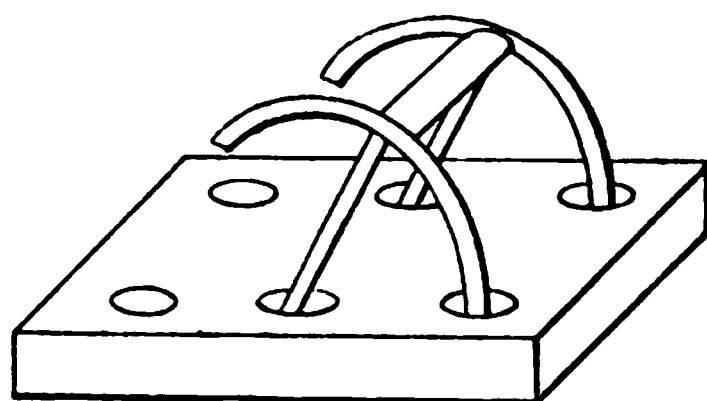


Fig. 223.

Mehrere Quecksilbernäpfe können auf einem gemeinsamen Brett angeordnet und durch Bügel aus Kupferdraht verbunden werden, wodurch mancherlei Apparate entstehen. Am meisten ge-

braucht ist die Wippe, Fig. 224, welche aus 6 Näpfen besteht, die durch zwei von einander isolierte dreibeinige Bügel paarweise verbunden werden können. Liegt der Bügel, wie gezeichnet, so ist 2 mit 3 und 5 mit 6 verbunden, wird er nach links umgelegt, so besteht die Verbindung 2 mit 1 und 5 mit 4.



In der gezeichneten Gestalt dient die Wippe, um eine gemeinsame Leitung (z. B. die eines Galvanometers) abwechselnd mit zwei voneinander unabhängigen Stromkreisen zu verbinden; die Enden der gemeinsamen Strecke werden dann mit 2 und 5 verbunden, während die unabhängigen Kreise nach 1, 4 und 3, 6 kommen.

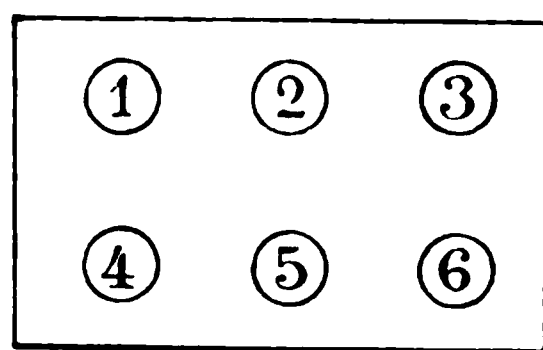


Fig. 224.

Ferner kann aber die Wippe als Stromwender dienen, wenn man die Näpfe 1, 6 und 4, 3 durch übergelegte, voneinander isolierte Drähte verbindet. Man verbindet dann 2, 5 mit den Stromenden, und geht von 3, 6 oder 1, 4 weiter. Liegt die Wippe rechts, so geht ein in 2 eintretender Strom durch 3 weiter, liegt sie links, so geht der Strom von 2 nach 1 und von dort nach 6, während 5 über 4 mit 3 verbunden ist.

Eine andere Form eines Stromwenders zeigt Fig. 225. Ein mit zwei Kupferbügeln versehenes Brettchen *b* trägt ein Glasrohr *g*,

welches um einen Stift *s* drehbar ist. Dieser ist im unteren Brett *B* befestigt, welches 4 Quecksilbernäpfe hat. Die Zuleitungsdrähte kommen in 1 und 3, die Ableitungsdrähte in 2 und 4. Durch Drehen der Tischchens um 90° wird der Strom gewendet.

Hier wie überall werden die feststehenden Zuleitungen, um

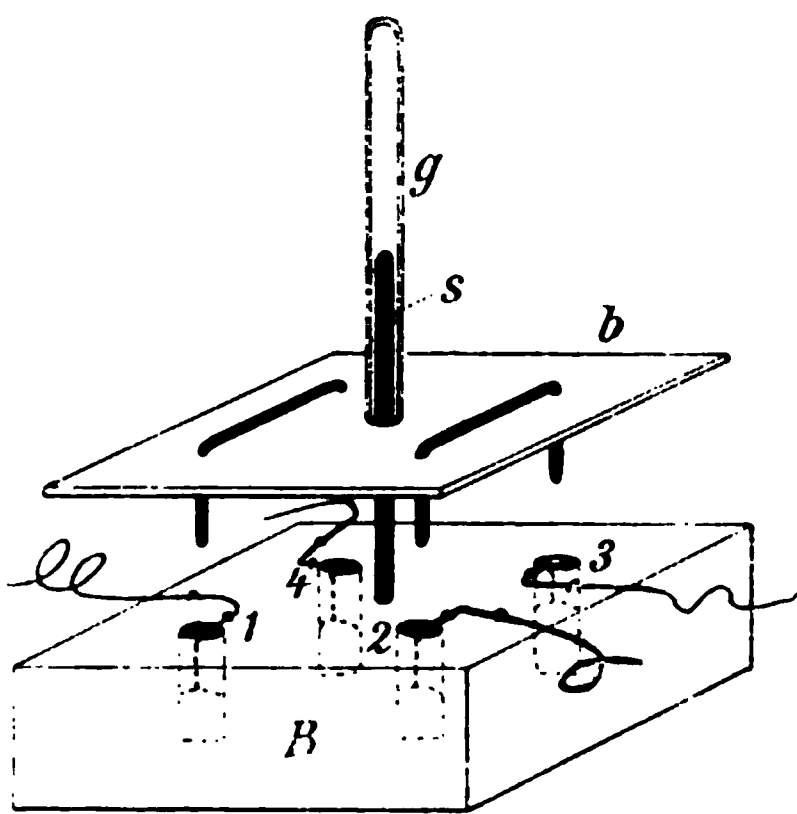


Fig. 225.

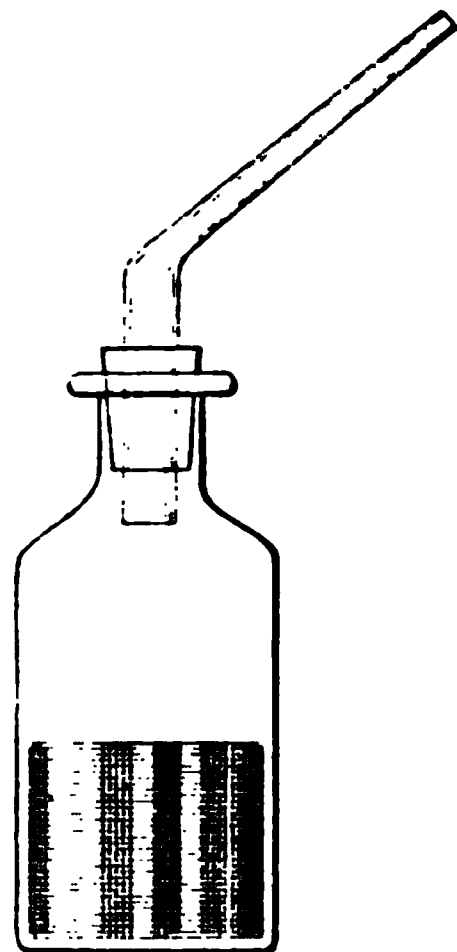


Fig. 226.

eine Drehung zu verhindern, rechtwinklig gebogen und mit Draht-
haken (oder im Notfall mit etwas Klebwachs) festgehalten.

Beim Benutzen von Quecksilberverbindungen kommt es darauf
an, mit dem Quecksilber sauber und ohne
Verlust arbeiten zu können. Hierzu dient
eine Flasche von etwa 50 ccm, welche
durch einen Stopfen mit einer zu einer
schrägstehenden, starkwandigen Kapillaren
ausgezogenen Glasröhre verschlossen ist,
Fig. 226. Durch Umwenden und Drehen
der Flasche kann man mit Sicherheit auch
kleine Näpfe füllen, ohne ein Verspritzen
und Überfließen befürchten zu müssen.

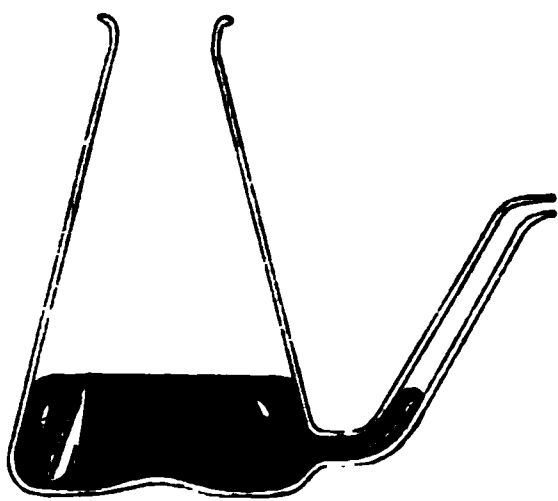


Fig. 227.

Noch bequemer ist die Fig. 227 abgebildete Flasche, aus der
durch Neigen das Quecksilber in kleinen Tröpfchen ausgegossen
werden kann. Auch kleine Scheidetrichter mit kapillarem Ausflussrohr
können zu diesem Zweck dienen. Sehr bequem sind auch kleine
Spritzflaschen, die gleichzeitig das Sammeln von Quecksilbertröpfchen
ermöglichen. (S. auch Seite 132.)

Galvanometer. Dieses gebräuchlichste aller elektrischen Messinstrumente wird gegenwärtig in so vielen, meist sehr brauchbaren Formen hergestellt, dass eine Beschreibung oder Charakterisierung derselben an dieser Stelle keinen Platz finden kann¹⁾. Erwähnt sei nur, dass für unsere Zwecke zwei Formen in Betracht kommen: die Spulengalvanometer (mit beweglicher Spule und feststehendem Magnet) und Nadelgalvanometer (mit fester Spule und beweglichem Magnetsystem). Für die weitaus meisten elektrochemischen Zwecke genügen die Spulengalvanometer trotz ihrer geringeren Empfindlichkeit. Sie haben zudem eine Reihe von Vorzügen vor den Nadelgalvanometern: geringere Empfindlichkeit gegen Erschütterungen, Verwendbarkeit in jedem Azimuth, viel geringere Empfindlichkeit gegen benachbarte Eisenmassen, Magnete und Ströme, bessere Proportionalität zwischen Ausschlag und Stromstärke. Die Einstellung ist häufig fast oder ganz aperiodisch, was in vielen Fällen eher ein Vorzug, als Nachteil ist. Nachteile sind: die Abhängigkeit der Dämpfung vom äusseren Widerstand²⁾; die elastische Nachwirkung des Suspensionsdrahtes, welche u. a. ein tagelang dauerndes Wandern des Nullpunktes bei einem frisch zusammengestellten Instrument veranlasst, und endlich die geringere Empfindlichkeit³⁾. Denn während bei besseren Spulengalvanometern bei einer Einstellungszeit von 10 Sekunden, einem Skalenabstand von 100 cm (s. w. u.) und einem Widerstand des Stromkreises von w Ohm der Ausschlag $10 \sqrt{w}$ mm pro Mikroampère resp. $\frac{10}{\sqrt{w}}$ mm pro Mikrovolt (10^{-6} Volt) beträgt (und nur schwierig über $80 \sqrt{w}$ resp. $\frac{80}{\sqrt{w}}$ mm gebracht werden kann) lässt sich dieser Ausschlag bei astatischen Nadelgalvanometern bei Verwendung von kurzen kräftig magnetisierten Nadeln und enger Wickelung mit ganz primitiven Mitteln

¹⁾ Vergl. hierüber Des Coudres, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 513 (1896—1897); Ayrton und Mather, Phil. Mag. (5) 46, 350 (1898); Kümmell, Zeitschr. Elektrochem. 7, 256 (1900—1901); Du Bois und Rubens, Wied. Ann. 48, 247 (1893).

²⁾ Durch eine besondere Dämpfung, z. B. einige kurzgeschlossene Windungen, ferner durch einen passenden Nebenschluss- oder Vorschaltwiderstand kann dieser Übelstand verringert werden, im ersteren Fall auf Kosten der Einstellungsgeschwindigkeit, in den beiden anderen Fällen auf Kosten der Empfindlichkeit. Man probiert die verschiedenen Schaltungen aus.

³⁾ Die geringere Empfindlichkeit ist wesentlich durch die Schwierigkeit bedingt eine gut leitende Aufhängung von geringer Direktionskraft für die bewegliche Spule herzustellen.

erzielen; bei den besten im Handel befindlichen Instrumenten¹⁾ ist der Ausschlag etwa 80 mal so gross. Die Empfindlichkeit des Nadelinstruments gegen Erschütterungen wird durch Verwendung der Juliusschen Suspension²⁾ verringert. Gegen magnetische Störungen hilft Umgeben des ganzen Instrumentes mit weichem Eisen³⁾. Über Vorsichtsmassregeln bei gleichzeitiger Verwendung von Eisenschutz und Juliusscher Suspension vergl. Zeitschr. f. Instrum. 19, 243 (1899).

Man sehe bei der Anschaffung darauf, dass auswechselbare Spulen mit verschiedenem Draht vorhanden sind, dass durch die Beweglichkeit des Spiegels und des Spiegelgehäuses Beobachtungen in jedem Azimuth möglich sind, und dass der Aufhängefaden bei Nadelinstrumenten nicht zu lang ist. Um die Wirkung der Torsion des letzteren einzuschränken, konstruiert man, insbesondere in Deutschland, noch jetzt gern überlange Suspensionen, welche dann zu einer sehr unbequemen Unruhe und Empfindlichkeit gegen Erschütterungen führen. Über 10 cm braucht man nicht zu gehen; bei der Anwendung von Quarzfäden genügen schon 5 cm vollständig, und man kann in den meisten Fällen noch weiter herabgehen⁴⁾.

Die Ablesung der Galvanometer geschieht entweder an einem Zeiger, oder mittelst eines auf eine Skala reflektierten Lichtbildes, oder endlich mit Spiegel und Skala.

Zeigerablesung pflegt nur bei etwas gröberen Instrumenten angewendet zu werden. Indes ist sie theoretisch der Ablesung mit Spiegel und Skala überlegen. Vergl. Wadsworth, Phil. Mag. (5) 44, 83 (1897). Ihre Empfindlichkeit ist der Zeigerlänge proportional und kann durch optische Vergrösserung erhöht werden. Sehr leichte und starre Zeiger stellt man durch Ausziehen dünnwandiger Glasröhren her; an der Ablesestelle wird das Rohr nochmals unter sehr vorsichtigem Anwärmen ausgezogen, so dass man

¹⁾ Du Bois und Rubens, l. c., oder das billigere dem vorigen nachgebildete Instrument von Szymanski.

²⁾ Wied. Ann. 56, 151 und Zeitschr. Instrum. 16, 268.

³⁾ Du Bois und Rubens, Panzergalvanometer. Drude's Ann. 2, 84 (1900). Das nichtastatische Kugelpanzergalvanometer ist vorzuziehen.

⁴⁾ Das Arbeiten mit sehr dünnen Cocon- und Quarzfäden wird sehr erleichtert, wenn man deren Enden mit kleinen Kügelchen von Klebwachs versieht und beim Arbeiten eine schwarze Glastafel als Unterlage benutzt. Der Faden wird an den Träger und das Magnetsystem mittelst eines Tröpfchens geschmolzenen Schellackkitts angeklebt. Sehr bequem sind Quarzfäden, die an ihren Enden mit Haken versehen sind und die von Barthel in Göttingen geliefert werden.

eine nadelscharfe Spitze erhält, die man schwärzen muss. Auch lässt sich die Spitze aus einem dunklen Haar herstellen, das man einem Aquarellpinsel entnimmt und mit etwas Schellackfirnis in den abgeschnittenen Glasfaden einklebt. Man kann auf diese Weise die Feinheit der Ablesung ziemlich weit treiben, doch lohnt sich dies nur bei Spulengalvanometern, da bei Nadelgalvanometern die notwendige Nähe des Beobachters, der fast immer magnetisch ist, die Lage der Magnetnadel leicht beeinflusst.

Die objektive Ablesung mittelst Lichtbildes wird entweder so ausgeführt, dass als Spiegel ein Hohlspiegel mit grosser Brennweite, 0.5 bis 1 m, dient, oder, falls das Instrument einen Planspiegel besitzt, dass man mittelst einer Linse das Lichtbild erzeugt, und in den Strahlengang desselben den Spiegel einschaltet. Sie hat den Vorzug grosser Bequemlichkeit, lässt sich mit sehr einfachen optischen Hilfsmitteln herrichten, ist aber nicht so genau, wie die Ablesung mit Fernrohr und Skala.

Da gewöhnlich die Galvanometer mit ebenen Spiegeln versehen sind, so soll zunächst ihre Anwendung beschrieben werden. Zu einer Petroleumlampe oder einem Auerbrenner, die am bequemsten auf ihrem Fuss der Höhe nach verschiebbar sind, wird ein Cylinder aus Metall (dünnem Messingblech) gefertigt, der innen mit Asbestpapier ausgekleidet ist, und so über den Glascylinder der Lampe gesetzt werden kann, dass er zwar das meiste Licht abhält, nicht aber den Luftzutritt zum Brenner verhindert. In der Höhe, wo die Flamme am hellsten ist, befindet sich im Cylinder ein rundes Loch von 1 – 2 cm Durchmesser, über welches senkrecht ein dünner Metalldraht gelötet ist. Eine Konvexlinse von etwa 50 cm Brennweite (am wohlfeilsten ein Brillenglas) wirft das Licht der in etwa 1 m Entfernung aufgestellten Lampe auf den Spiegel. In das Bündel des reflektierten Lichtes stellt man eine Millimeterskala und verschiebt dann die Linse so lange vor- und rückwärts, bis ein scharfes Bild des Drahtes auf der Skala erscheint. An Stelle der Lampe und des Drahtes kann zweckmässig eine Glühlampe mit gestrecktem Faden verwendet werden, wie solche im Handel zu haben sind. Auch kann man von einer gewöhnlichen Glühlampe ein kürzeres gerades Stück herausblenden. Die Skalen werden zweckmässig transparent gemacht oder aus dünnem Pauspapier resp. Pausleinwand hergestellt.

Schärfere Ablesungen erhält man mittelst eines Hohlspiegels an Stelle des planen Spiegels. Auch hier lassen sich zweckmässig konvexe Brillengläser von 2 bis 4 m Krümmungs-Radius verwenden,

die man auf einer Seite versilbert und lackiert, und die man durch das Glas hindurch benutzt¹⁾. Man wählt im Interesse des geringeren Trägheitsmoments möglichst dünne und kleine Gläser.

Die Ablesung mit Fernrohr und Skala ist wohlbekannt. Bei der Aufstellung der Apparate bringt man zunächst das Galvanometer in Ordnung: Man löst die Arretierung, macht durch vorsichtiges Heben der Suspension und Drehen an den Fusschrauben die beweglichen Teile vollständig frei; richtet bei Nadelgalvanometern die Ebene der Windungen nord-südlich, bei Spulengalvanometern durch Drehen des Knopfes, an dem der Suspensionsdraht hängt, parallel zur Verbindungslinie der Magnetpole. Hierauf richtet man das Fernrohr auf den Spiegel und stellt diesen zunächst nach Augenmass möglichst senkrecht zur Fernrohrachse. Zu diesem Zweck muss bei Spulengalvanometern häufig das ganze Instrument

gedreht werden; bei Galvanometern mit drehbarem Spiegel fasst man die Achse, um die sich der Spiegelhalter dreht, mit einer unmagnetischen Pinzette (Celluloid oder Messing) und bringt den Spiegel durch vorsichtiges Drücken und Klopfen mit einem leichten Holzstäbchen in die gewünschte Richtung. Hierauf bringt man das Auge oder bequemer ein Stückchen Spiegel, in welchem der Galvanometerspiegel sichtbar ist, vor das Objektiv des Fernrohrs und sucht durch Bewegen der Skala die richtige Höhe der letzteren. Sehr erleichtert wird das Suchen, wenn man zunächst einen hellen Gegenstand (brennendes Licht, Blatt Papier) im Raume herum bewegt und die Lage aufsucht, wo er im Galvanometerspiegel sichtbar ist.

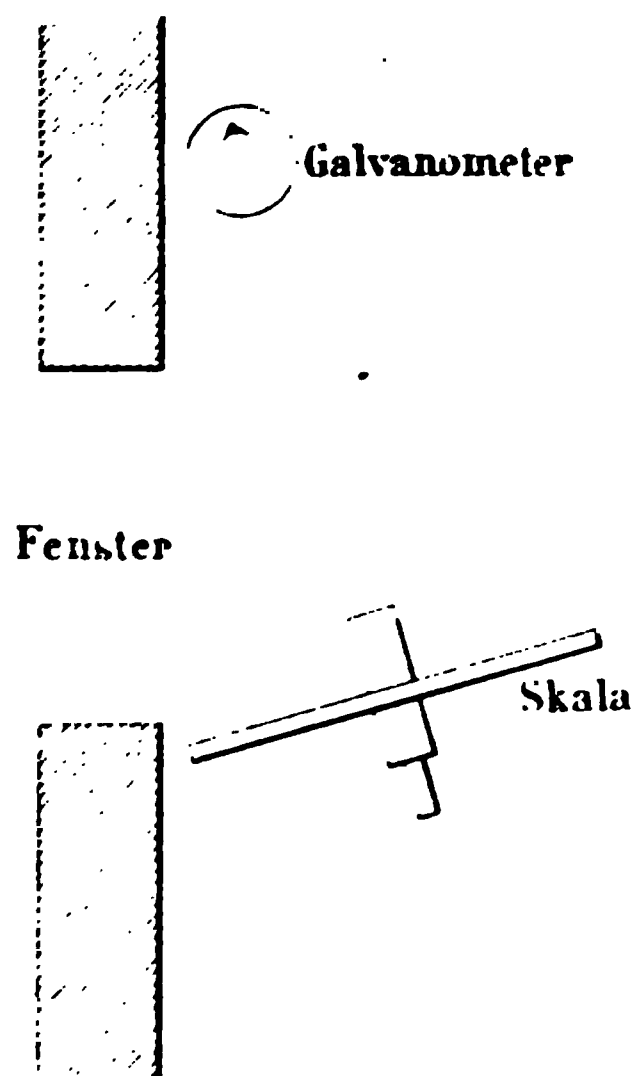


Fig. 228.

Bringt man die Skala in diese Höhe, so ist sie nach geringem Einrücken des Okulars durch das Fernrohr sichtbar. Durch Verschieben von Fernrohr und Skala resp. durch Neigen des Fernrohrs, wird das Skalenbild in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht.

Die vorteilhafteste Aufstellung für Tageslicht ist die vorstehend gezeichnete (Fig. 228), wo Galvanometer und Fernrohr auf Wandkonsolen stehend gedacht sind.

¹⁾ Quincke, Wied. Ann. 48, 28 (1893).

Für Abendbeleuchtung ist ein aus Nickelblech (oder aus Pappe, die mit Stanniol oder Nickelfolie beklebt ist) gebogener horizontaler parabolischer Cylinderreflektor, der mit zwei Löchern zum Durchtritt des Lampenglases versehen ist, zweckmässig. Sehr bequem ist die Verwendung von Glühlampen. Man richtet den Reflektor so, dass die Skala möglichst gleichförmig beleuchtet ist und schützt das Auge gegen das Nebenlicht durch Schirme von dünner dunkler Pappe, die über das Fernrohr gehängt werden.

Die Entfernung, aus welcher man beobachtet, hängt wesentlich von der Vergrösserung des Fernrohrs ab; ein bis zwei Meter sind am gebräuchlichsten. Die zulässige Vergrösserung wird durch die störenden Umstände (Erschütterungen, magnetische Störungen) bedingt. Auf die Güte des Spiegels kommt sehr viel an, namentlich bei stärkeren Vergrösserungen; im Handel erhält man gute und sehr dünne Spiegel. Beim Befestigen derselben sei man vorsichtig, dass sie nicht durch einseitigen Druck verbogen werden. Das vielfach übliche Ankleben der Magnete auf der Rückseite verdirbt sie oft; am besten werden sie in einer leichten Fassung eventuell aus Papier, an drei Punkten druckfrei festgehalten. Spiegel aus etwas stärkerem Glase bedürfen keiner derartigen Vorsicht.

Will man Mikroskopdeckgläschen verwenden, so nehme man kleine Stücke von höchstens 5 mm Seite und suche vor oder nach dem Versilbern aus einer grossen Zahl die besten aus. Das Ausuchen vor dem Versilbern geschieht am einfachsten dadurch, dass man die Gläschen auf eine Unterlage legt und einen scharfbegrenzten Gegenstand (Fensterkreuz) sich unter fast streifendem Lichteintritt darin spiegeln lässt. Das Auge befindet sich hierbei etwa 25 cm von dem Gläschen entfernt. Man kann ferner das Gläschen auf eine optisch plane Fläche (z. B. die eines Prismas) legen und eine Natriumflamme sich darin spiegeln lassen. Die Interferenzstreifen müssen möglichst parallel und ohne Symmetriecentrum verlaufen.

Soll das Galvanometer in Nullmethoden nur als Galvanoskop benutzt werden, so genügt häufig eine einfachere Einrichtung ohne Fernrohr. Man visiert mit blossem Auge aus einer Entfernung von etwa 1 Meter im Spiegel irgend einen begrenzten hellen Gegenstand (z. B. Glühlampenfaden) und legt die Sehrichtung durch irgend eine einfache Zielvorrichtung (Dioptr) fest. Bei Ausschlägen verschiebt sich das Bild des Gegenstandes.

Häufig ist es erwünscht, dass die Ausschläge nach links und rechts symmetrisch sind. Man muss zu diesem Zwecke Gehänge,

Spulen und Spiegel so lange gegeneinander drehen, bis dies erreicht ist. Zur Herstellung kleiner aber konstanter Stromstärken im Galvanometer dient die nebenstehende skizzierte Schaltung, welche gleichzeitig zur Bestimmung der Empfindlichkeit des Galvanometers, wie zur Ermittlung des Wertes der Ausschläge in Ampère und Volt dienen kann. Der Akkumulator A, dessen E. K. π bestimmt

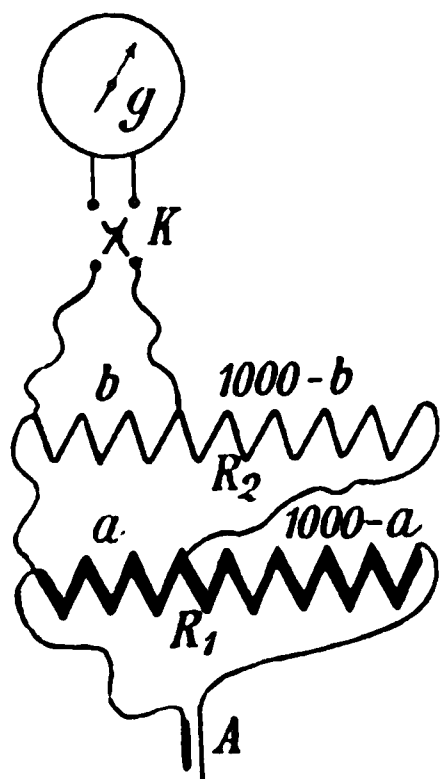


Fig. 229.

worden ist, ist durch einem 1000 Ohm-Rheostaten (R_1) geschlossen, die Enden des Widerstandes a sind wieder durch einen 1000 Ohm-Rheostaten (R_2) geschlossen; von den Enden des Widerstandes b dieses Rheostaten führen Drähte zum Kommutator k und dort zum Galvanometer. Wenn der Widerstand des Galvanometers mit W bezeichnet wird und b klein gegen W ; a klein gegen 1000 ist, so fließt durch das Galvanometer ein Strom von $\frac{\pi \cdot a \cdot b}{1000000 W}$ Ampère und es herrscht an den Enden des Galvanometerwiderstandes eine Potentialdifferenz von $\pi ab \cdot 10^{-6}$ Volt.

Versilberung von Glas. 1. Man löst 90 g reinen Zucker in 1000 ccm Wasser auf und fügt 175 ccm Alkohol und 4 ccm Salpetersäure ($D=1.2$) hinzu. Diese Lösung (A) lässt man vor dem Gebrauch mindestens eine Woche stehen. Man fügt kurz vor dem Gebrauch zu einer Lösung von 1 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser 0.5 ccm konz. Ammoniak ($D=0.9$) in einem Kölbchen hinzu und setzt darauf tropfenweise unter Umschütteln eine verdünntere Ammoniaklösung (etwa 1 Vol. konz. Ammoniak und 5 Vol. Wasser) so lange zu bis der Niederschlag eben gelöst ist. Hierauf fügt man 0.5 Ätzkali (alkoholgereinigt, möglichst kohlensäurefrei) in 50 ccm Wasser gelöst hinzu und setzt wieder so lange die verdünnte Ammoniaklösung zu bis der Niederschlag fast gelöst ist. Die schwachtrübe bräunlich gefärbte Flüssigkeit lässt man einige Minuten stehen und filtriert darauf durch Watte. 150 ccm der Silberlösung werden mit 6 ccm der Zuckerlösung vermischt und auf die zu versilbernde vorher gereinigte Oberfläche gegossen. Die obige Menge genügt für 40 qcm. Bei ca. 20° C. ist die Reduktion in 10 bis 15 Minuten beendet; während dieser Zeit wird die Schale ein wenig geschaukelt. Man nimmt hierauf die Platte heraus, spült mit Wasser tüchtig ab und reibt darauf mit einem Wattebausch kräftig ab bis der weissliche Belag verschwindet und der glänzende

Silberspiegel zu Tage tritt. Diese Spiegel können von der Silberseite verwendet werden.

2. Zu Spiegeln, die hauptsächlich von der Glasseite verwendet werden sollen, genügt folgende viel bequemere Versilberung. Eine 1% Silbernitratlösung wird tropfenweise mit Ammoniak versetzt, bis der Niederschlag wieder fast aufgelöst ist. Man lässt die Lösung absitzen und filtriert. Ferner wird 1 g Silbernitrat in wenig Wasser gelöst zu 500 ccm siedendem Wasser zugesetzt, wozu man 0.85 g Seignettesalz, ebenfalls in wenig Wasser gelöst, hinzufügt und 20 bis 30 Minuten weitersieden lässt, bis der graue Niederschlag sich zusammenballt und die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, worauf man filtriert. Beide Lösungen sind im Dunkeln monatelang haltbar. Zum Versilbern mischt man gleiche Teile der beiden Lösungen und giesst die Mischung auf die zu versilbernde Oberfläche.

Geblasene unberührte Glasoberflächen versilbern sich leichter als polierte. Letztere, sowie gebrauchte Oberflächen müssen gut gereinigt werden, was durch folgendes Behandeln mit heisser Seifenlösung, konz. Salpetersäure und konz. Alkalilösung geschieht. Die Oberfläche wird in jeder Flüssigkeit tüchtig mit einem Wattebausch, der an einem abgerundeten Glasstab angebunden ist, gerieben. Zwischen den einzelnen Bädern wird die Platte mit viel fettfreiem Wasser abgespült. Unmittelbar vor dem Versilbern reibt man die Fläche mit einem Wattebäuschchen ab, welches mit der fertig gemischten Versilberungsflüssigkeit getränkt ist (Scholl).

Direkt zeigende Strom- und Spannungsmesser mit Zeigerablesung und Einteilung in Ampère resp. Volt werden jetzt in so vielen brauchbaren Ausführungen in den Handel gebracht, dass eine Beschreibung unterbleiben kann. Für unsere Zwecke kommen in erster Linie die billigeren, aber weniger konstanten Instrumente nach dem System Carpentier¹⁾ (bewegliche Magnetnadel im Felde eines Magneten) und die empfindlicheren konstanteren, aber teureren²⁾ Instrumente mit beweglicher Spule im magnetischen Felde in Betracht. Letztere erreichen eine Maximalempfindlichkeit von etwa $20 \sqrt{w}$ mm pro Milliampère resp. $\frac{20}{\sqrt{w}}$ mm pro Millivolt, wenn die Spule zwischen Spitzen schwingt; bei aufgehängter Spule erreicht die Empfindlichkeit etwa $200 \sqrt{w}$ mm pro Milliampère.

¹⁾ Derartige Instrumente liefert in sehr guter Ausführung Dr. Th. Horn, Leipzig.

²⁾ Man spart die Hälfte des Preises, wenn man ungeaichte mit willkürlicher Skala versehene Instrumente bezieht und sie selbst aicht. (S. Kapitel: Elektromotorische Kraft.)

Es ist zu beachten, dass alle diese Instrumente zunächst nur Strommesser für den durch das Instrument gehenden Strom sind, und dass die Skala der Spannungsmesser nach dem Produkt Stromstärke \times Instrumentenwiderstand geteilt ist und mithin den Spannungsabfall zwischen den Klemmen des Instruments anzeigt. Ist der Widerstand des Instrumentes bekannt, so kann es sowohl als Strom-, wie als Spannungsmesser benutzt werden. Sehr bequem ist es daher, wenn man durch Vorschalten von Widerstand den Widerstand des Instrumentes auf einen runden Wert bringt, wie das häufig schon vom Fabrikanten gemacht wird. Durch Vorschalten von Widerstand wird die Skala eines Strommessers natürlich nicht geändert, die eines Spannungsmessers dagegen wohl. Dadurch dass man von dem zu messenden Strom nur einen bekannten Bruchteil in das Instrument abzweigt, kann es auch zur Messung stärkerer Ströme verwendet werden (s. w. u.). Bei der Benutzung der Spannungsmesser zur Ermittlung der E. K. von Elementen darf nicht vergessen werden, dass die Angaben nur dann richtig sind, wenn der Widerstand des Elementes neben dem des Instrumentes verschwindet und wenn das Element durch die Stromentnahme nicht polarisiert wird. Aus beiden Gründen werden Instrumente, die vorwiegend zur Ermittlung der E. K. von Elementen bestimmt sind, mit grossem Widerstand gebaut.

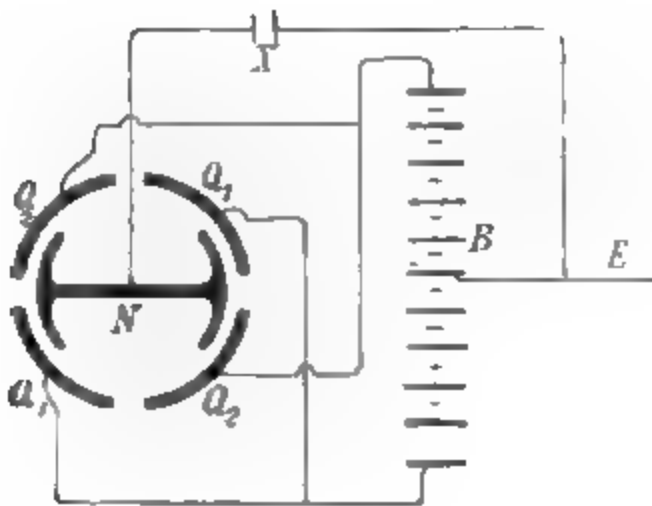


Fig. 230.

Das Thomsonsche Quadrant-Elektrometer¹⁾. Die Aufstellung dieses Instrumentes ist der des Galvanometers ganz ähnlich, und es kann wie dies mit Hohlspiegel oder Linse objektiv, oder mit dem Fernrohr subjektiv abgelesen werden. Man hat Sorge zu tragen, dass die Nadel symmetrisch zu den Quadranten steht, so dass rechte und linke Ausschläge beim Kommutieren gleich werden.

Die Schaltung erfolgt gewöhnlich so, dass der Nadel das zu messende Potential zugeführt wird, während die Quadranten übers Kreuz gleich stark positiv und negativ geladen sind (Fig. 230). In

¹⁾ Über Ausführungsformen vergl. u. a. Hallwachs, Wied. Ann. 29, 1 (1886), Elster und Geitel, daselbst 64, 680 (1898), Dolezalek, Wied. Beibl. 1901, 453. Über Potentialverstärker Hallwachs, Wied. Ann. 29, 300 (1886).

der Figur bedeuten Q_1 und Q_2 die beiden Quadrantenpaare, N die Nadel, X die zu messende elektromotorische Kraft, B die Batterie, deren Mitte sowie X mit der Erde E (Gas- oder Wasserleitung) verbunden sind. Die Ladung erfolgt am besten durch eine galvanische Batterie von 50 bis 100 oder mehr Elementen (vergl. auch Seite 319).

Von den bekannt gewordenen Formen der Batterie ist die von Rowland¹⁾ angegebene am handlichsten. Man lötet Streifen von Kupfer- und Zinkblech, jeder 4 bis 5 cm breit, der Länge nach an einander und schneidet sie dann der Quere nach in Stücke von 0.5 cm Breite. Diese Stücke werden U-förmig gebogen, so dass der eine Arm aus Zink, der andere aus Kupfer besteht. Ferner wird eine Glasplatte von geeigneter Grösse mit einer starken Lage von Schellack überzogen; die gebogenen Stücke werden an der Basis erwärmt und reihenweise in den Schellack gesteckt, so dass Zink und Kupfer der aufeinander folgenden Paare um je 1—2 mm entfernt sind. Nachdem alle Elemente an ihrem Platze sind, wird die Platte nochmals gelinde erwärmt, und mit einer dicken Schicht von Wachs und Harz bedeckt, wodurch die Elemente festgehalten werden.

Um die Batterie in Thätigkeit zu setzen, wird sie mit den Elementen nach unten 1 cm tief in Wasser oder eine Salzlösung, die sich in einer flachen (photographischen) Schale befinden, getaucht und dann herausgehoben, wodurch zwischen jedem Zink-Kupferpaar ein Tropfen Wasser hängen bleibt. Es ist sicherer, zwischen die Paare je ein Stückchen Saugpappe zu klemmen, wodurch einerseits mehr Wasser festgehalten wird, andererseits sowohl metallische Berührung, wie auch Unterbrechung der Leitung dadurch, dass der Tropfen herabfällt, vermieden wird. Über eine recht kräftige trockene Säule siehe Nernst-Dolezalek, Zeitschr. Elektrochem. 3, 1 (1896).

Die Empfindlichkeit des Quadrant-Elektrometers beträgt gewöhnlich 0.01 Volt und kann auf 0.0001 Volt gesteigert werden. Für die Zwecke der physikalischen Chemie kann es fast immer durch das Galvanometer oder das Lippmannsche Elektrometer ersetzt werden, hat aber diesen gegenüber den Vorzug einer sehr kleinen Kapazität und eines unendlich kleinen dauernden Stromverbrauches.

Kapillarelektrometer. Das für unsere Zwecke geeignetste Instrument ist das von Lippmann, namentlich in seinen einfacheren

¹⁾ Phil. Mag. (5) 23, 303 (1887).

Gestalten. Es ist klein, wenig empfindlich gegen Erschütterungen, völlig indifferent gegen magnetische und in hohem Masse gegen elektrische Störungen. Seine ziemlich bedeutende Kapazität ist für elektrochemische Zwecke meist kein Hindernis.

Das Elektrometer beruht auf der Thatsache, dass die Oberflächenspannung des mit einem Elektrolyt (verdünnte Schwefelsäure) in Berührung stehenden Quecksilbers sich ändert, wenn der Potentialunterschied an der Berührungsstelle geändert wird. Der Potentialunterschied ändert sich aber, wenn die Konzentration des Merkuroions an der Berührungsstelle etwa durch eine zugefügte elektromotorische Kraft geändert wird. Das Elektrometer besteht aus zwei Quecksilbermassen, zwischen denen sich Schwefelsäure befindet. Die eine Masse berührt die Säure in einer ausgedehnten Fläche, die andere in einer sehr kleinen; wird nun ein Potentialunterschied zwischen beide gebracht, so steht die prozentische Konzentrationsänderung des Merkuroions an den beiden Elektroden im umgekehrten Verhältniss der beiden Elektrodenflächen, d. h. es ändert sich fast ausschliesslich der Zustand an der kleinen Elektrode.¹⁾ Ist diese so angeordnet, dass sie unter dem Einfluss der Oberflächenspannung eine bestimmte Gleichgewichtslage einnimmt, so muss infolge der Einschaltung des Potentialunterschiedes diese Gleichgewichtslage geändert werden, und es erfolgt eine Bewegung des Quecksilbers, welche als Mass des eingeschalteten Potentialunterschiedes dient. Vergl. Nernst, Wied. Ann. 58 (1896) Beilage zu Heft 8.

Die Ausschläge, die man so erhält, können innerhalb enger Grenzen (höchstens 0.01 V) den Potentialen proportional gesetzt werden. Das Quecksilber der kleinen Elektrode darf erheblich nur kathodisch polarisiert werden; muss also mit dem negativen oder Zinkpol der Elemente verbunden werden, auch darf die Polarisation höchstens bis 1 V. gehen. Vorübergehende anodische Polarisation ist nur zu einigen Hundertsteln Volt statthaft, da sonst das Quecksilber unrein und der Meniskus unbeweglich wird. Ist dies durch ein Versehen geschehen, so muss ein Tropfen Quecksilber aus der Röhre gedrückt werden, damit eine neue, reine Oberfläche entsteht. Zu starke kathodische Polarisation lässt Wasserstoffbasen auftreten, die auf gleiche Weise entfernt werden.

Wird das Elektrometer längere Zeit nicht gebraucht, so

¹⁾ Eine Quecksilber-Schwefelsäure zeigt zudem merklich unipolare Polarisation: ein schwacher positiver Strom kann vom Quecksilber zur Schwefelsäure unter Bildung von Hg_2SO_4 viel leichter durchtreten, als in der umgekehrten Richtung (unter Reduktion des Merkuroions).

verbindet man das kapillare Quecksilber während dieser Zeit mit dem negativen Pol, das grosse Quecksilber mit dem positiven Pole eines Elementes von höchstens 1 Volt. (Z. B. einem Weston-Normalelement). Vor dem Gebrauch wird das Instrument einige Zeit in sich geschlossen. Dieselbe zeitweilige Behandlung ist auch während eines längeren Gebrauches zu empfehlen.

Eine bequeme Laboratoriumsform ist beistehend gezeichnet (Fig. 231). Auf einem Grundbrett ist mittelst eines federnden Metallstreifens ein dünnes Brettchen befestigt, welches durch eine Stellschraube *f* in beliebige Neigung gegen den Horizont

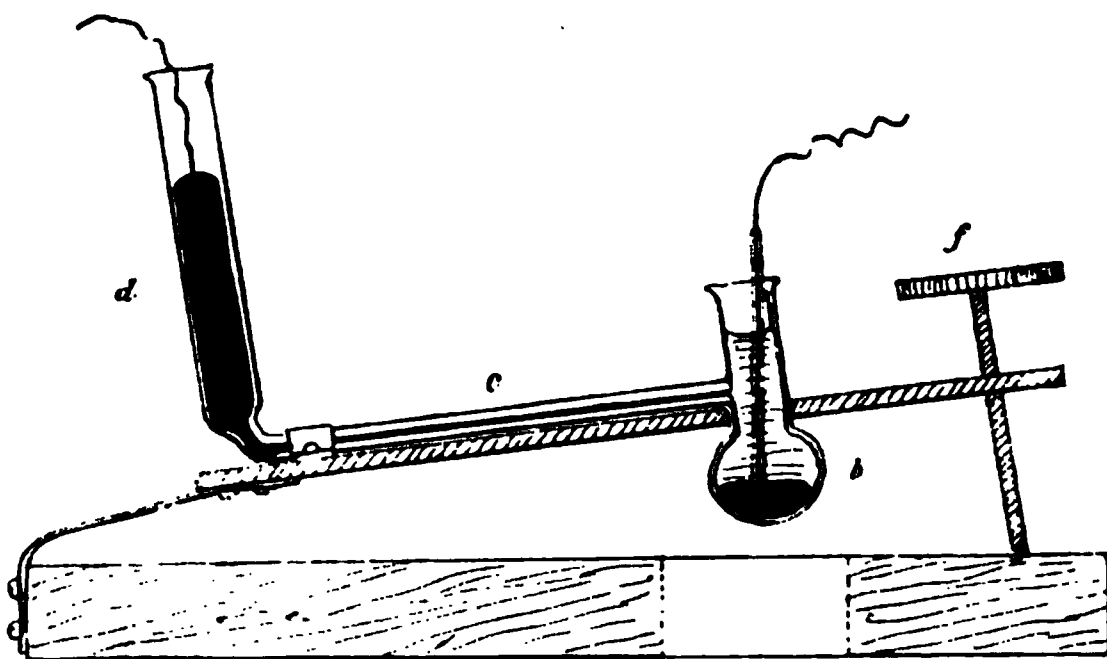


Fig. 231.

gebracht werden kann. Auf dem Brettchen ist der Glasapparat befestigt, dessen Form aus der Figur ($\frac{2}{3}$ der natürlichen Grösse) hervorgeht. Die Kapillare *c* ist etwa 0.5 mm weit; unter ihr liegt eine in halbe Millimeter geteilte Skala. Man füllt zunächst Quecksilber in *d* und *b*, und alsdann in *b* verdünnte Schwefelsäure (1:6 dem Volum nach). Beide Quecksilbermassen werden durch Platindrähte abgeleitet; der in *b* befindliche ist, soweit er durch die Schwefelsäure geht, durch eine übergeschmolzene Glaskapillare geschützt, was indes nicht unbedingt notwendig ist. Die Drähte führen zu zwei Klemmschrauben, die in der Figur nicht angegeben sind. Um das Elektrometer in Gang zu bringen, verbindet man zunächst beide Klemmschrauben durch einen Draht, lässt einen Tropfen Quecksilber aus *d* nach *b* hinübertreten, neigt dann den Apparat rückwärts, dass ein Teil der Kapillare sich mit Schwefelsäure füllt, und handhabt die Stellschraube *f*, so dass der Quecksilberfaden sich in der Nähe von *b* am Ende der Kapillare einstellt. Je steiler dabei die Kapillare liegt, um so unempfindlicher ist das Elektrometer, um so geschwinder aber die Einstellung. Durch Entfernen oder Zugiessen von Quecksilber in *d* kann man bei verschiedenen Neigungen die Einstellung des Meniskus in der Nähe von *b* nach Wunsch regeln; ein Ausschlag von 3 bis 5 Skalenteilen für 0.01 V hat sich als der bequemste ergeben. Schliesslich wird eine Lupe so befestigt, dass man den Stand des Quecksilberfadens auf

der darunter befindlichen Skala (im Notfall dient eine solche aus einem zerbrochenen Thermometer) gut ablesen kann: die Zehntel oder Funftel sind leicht zu schätzen.

Diese Instrumente sind fast ohne Kosten herstellbar, sind in wenigen Augenblicken aufgestellt und gewähren eine Empfindlichkeit bis 0.001 Volt, die durch Anwendung eines schwach vergrösserten Mikroskops mit Okularskala noch gesteigert werden kann. Sie dienen nicht als eigentliche Messinstrumente, ausser in Ausnahmefällen, sondern als Nullinstrumente für das Kompensationsverfahren.

Da das Kapillarelektrometer nur dann dauernd im Stande bleibt, wenn es stets ausser im Augenblick der Messung in sich

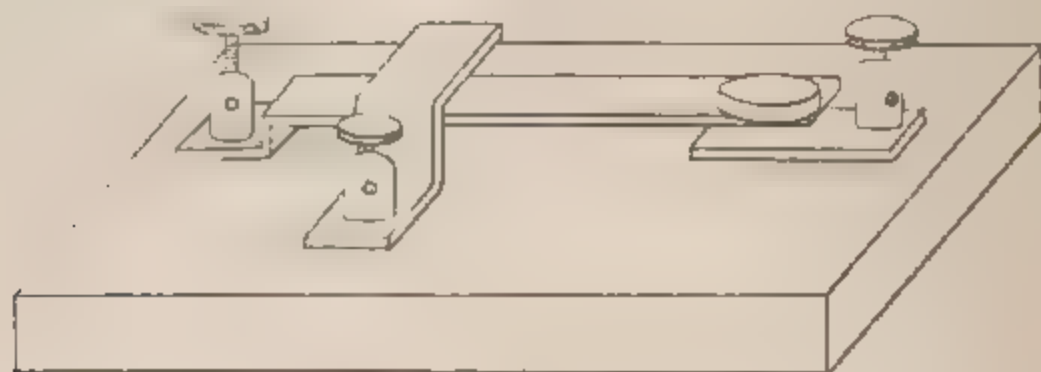


Fig. 232.

geschlossen ist, so gehört zu jedem derartigen Instrument ein entsprechender Schlüssel, der in Fig. 232 dargestellt ist. Ein leicht federnder Messingstreifen ist mit einem isolierenden Knopf versehen und verbindet beim Niederdrücken die linke Klemmschraube mit der rechten. In der Ruhelage drückt er nach oben gegen einen übergreifenden Messingstreifen, an dem sich die mittlere Klemmschraube befindet, so dass während der Ruhe diese mit der linken verbunden ist, und erst kurz vor der Berührung mit der rechten abgetrennt wird. Die beiden Quecksilbermengen des Kapillarelektrometers sind mit der linken resp. mittleren Klemmschraube verbunden. Die anzulegende E. K. wird zu der mittleren und rechten Klemmschraube geführt. Da Messing sich im Laboratorium mit einer sehr schlecht leitenden Schicht überzieht, so sind die Kontaktstellen häufig mit Schmirgelleinen abzuputzen eventuell mit Platinstückchen zu versehen. Die gleiche Art der Schaltung haben Morse-Telegraphenschlüssel, die von ca 5 Mark aufwärts mit Platinkontakten versehen in jedem elektrotechnischen Geschäft erhältlich sind.

Bei gewissen Messungen muss das Elektrometer längere Zeit mit der zu messenden E. K. verbunden bleiben. Man bedient sich

dann der Fig. 224 Seite 323 abgebildeten Quecksilberwippe, indem man etwa die Näpfchen 2 und 3 mit dem Elektrometer, die Näpfchen 1 und 3 mit der zu messenden E. K. verbindet.

Eine zweite Form des Kapillarelektrometers von etwas grösserer Empfindlichkeit (gewöhnlich 5—10 Skalenteile für 0.01 V, unter Umständen das 10fache) entsteht aus dem vorigen dadurch, dass man die Kapillare vertikal legt. Der zugehörige Glasapparat hat die Form Fig. 233. Durch die senkrechte Lage der Kapillaren ist der Ausschlag viel kleiner geworden, stellt sich aber auch viel schneller ein. Man muss nunmehr die Ablesung mit einem Mikroskop von 30- bis 100-facher Vergrößerung, wie man solche für einige Mark bei den Optikern käuflich erhält, ausführen; eine Skala von 0.2 mm Abstand der Teilstriche im Okular ist notwendig. Über die Herstellung einer solchen mittelst der Teilmaschine vergl. Seite 31.

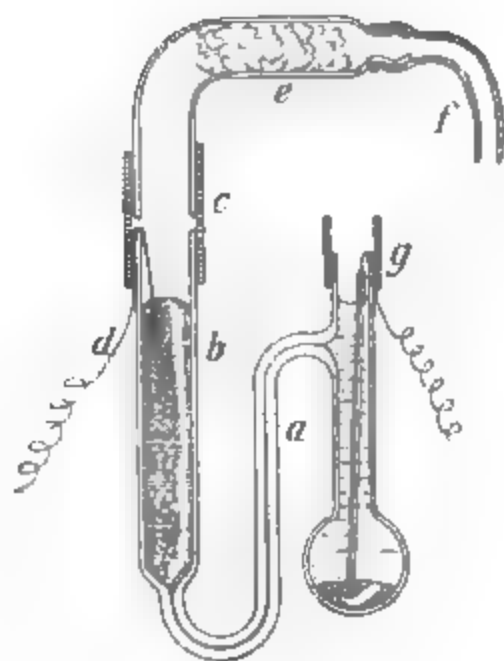


Fig. 233.

Da für die gute Einstellung eine gute Benetzung der Kapillare mit Schwefelsäure erforderlich ist, so muss man von Zeit zu Zeit das kapillare Quecksilber auf und ab bewegen. Zu diesem Zweck wird das Quecksilberrohr *b* mittelst eines übergeschobenen Gummischlauches *c*, welcher auch den Platinzuleitungsdraht *d* festklemmt mit einem gebogenen, mit Watte gefüllten Rohr *e* verbunden, das in einen dünnen Gummischlauch *f* zum Blasen mündet. Um das Herausspringen des anderen (eventuell durch Glas geschützten) Drahtes zu verhindern, klemmt man ihn ebenfalls mittelst eines kurzen Gummirohres *g* fest, in welches ein Bäuschchen Watte kommt. Der Quecksilber-Meniskus soll etwa bei *a* stehen; sollte der Meniskus die Neigung zeigen haken zu bleiben, so bringt man ihn durch Hinzubringen oder Wegdrücken von Quecksilber an eine andere Stelle. Häufig hilft auch kräftiges Erschüttern. Die Benetzung der Kapillare durch Schwefelsäure ist in Kapillaren von ovalem Querschnitt eine viel bessere, als in runden (Brauer), sodass ovale Kapillaren unbedingt vorzuziehen sind.

Sehr wesentlich für das gute Funktionieren des Elektrometers ist — abgesehen von guter Isolation des ganzen Stromkreises — die Reinheit des Glases und Quecksilbers. Über die Reinigung

des Quecksilbers ist Seite 130 das Erforderliche gesagt. Die Glas-
teile verwendet man am besten ohne weitere Reinigung so, wie sie
vom Glasbläser kommen. Sollen gebrauchte Elektrometer gereinigt
werden, so saugt man nacheinander heisse Salpetersäure ($D = 1.2$),
heisse Natronlauge und endlich destilliertes Wasser durch. Man
trocknet das Glasgefäß unter Durchsaugen von wattefiltrierter Luft
durch Fächeln über einer Flamme

Das Elektrometer und das Mikroskop werden so befestigt, dass
das erste eine kleine vertikale, das letztere eine Bewegung in seiner
Längsrichtung gestattet und die Kapillare durch die Mitte des
Gesichtsfeldes geht. Zu diesem Zweck feilt man in die Stirnfläche
eines Messingstabes von 1 cm Dicke eine flache Rinne und lötet
in diese eine geschlitzte Hülse aus Messingblech zur Aufnahme des
Mikroskops. Senkrecht zur Achse des letzteren durchbohrt man
den Stab, um den aus einem zweimal rechtwinkelig gebogenen
Draht bestehenden Träger des Elektrometers durchzulassen; eine
Klemmschraube gestattet ihn festzustellen, und damit er sich nicht

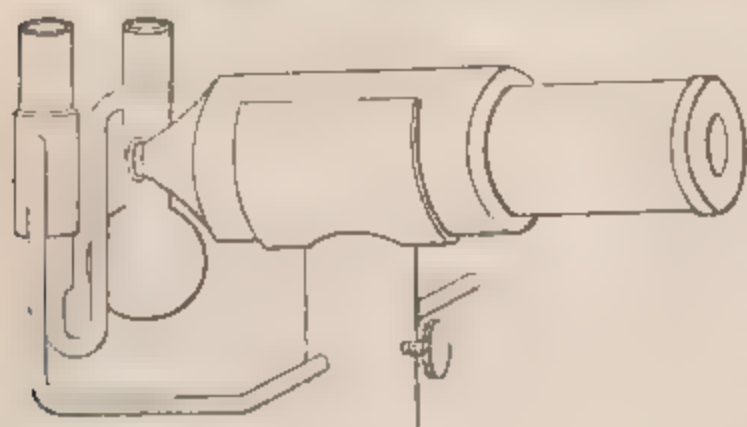


Fig. 234.

durch das Übergewicht des
Apparates dreht, feilt man
an der Seite, auf welche die
Klemmschraube wirkt, eine
ebene Fläche an den Träger.
Zur Aufnahme des Glaskör-
pers dient gleichfalls eine
angelötete geschlitzte Hülse
aus Messingblech Fig. 234
zeigt den Aufbau in $\frac{1}{12}$ der
natürlichen Grösse. Einen

bequemer zu handhabenden Aufbau derselben Form zeigt Fig. 235.

Ein allseitig beweglicher Spiegel, dessen aus Kork und Draht
zu konstruierender Bewegungsmechanismus in Fig. 236 von der Rück-
seite des Spiegels aus gezeichnet ist, wirft das Licht durch das
Elektrometer in das Mikroskop und gewährt eine scharfe Ablesung.
Der Spiegelträger wird gleichfalls durch ein Loch in der Stativ-
stange des Apparates geführt und durch eine Klemmschraube fest-
gehalten. Das Ganze ist auf ein Stativ der Höhe nach verschiebbar
gesetzt, so dass man das Okular des Mikroskops in bequeme Augen-
höhe stellen kann.

An Stelle des Spiegels kann natürlich irgend eine kleine
Lampe dienen; sehr bequem sind Glühlämpchen. Zwischen Kapillare
und Spiegel resp. Lampe bringt man ein Scheibchen Pauspapier oder

Mattglas, wodurch die störenden Reflexe vermieden werden. Das Bild der Quecksilberkuppe wird ferner sehr verbessert, wenn man auf die dem Mikroskop zugewendete Seite der Kapillare mittelst Canadabalsam ein Stückchen Mikroskopdeckglas klebt. Dies ist bei etwas stärkeren Vergrößerungen unerlässlich, und es ist im allgemeinen bequemer, grössere Empfindlichkeit durch stärkere Vergrößerung, als durch enge Kapillare zu erzielen, da mit Verengung der Kapillare auch die Anforderungen an die Reinheit des Quecksilbers und des Glases steigen.

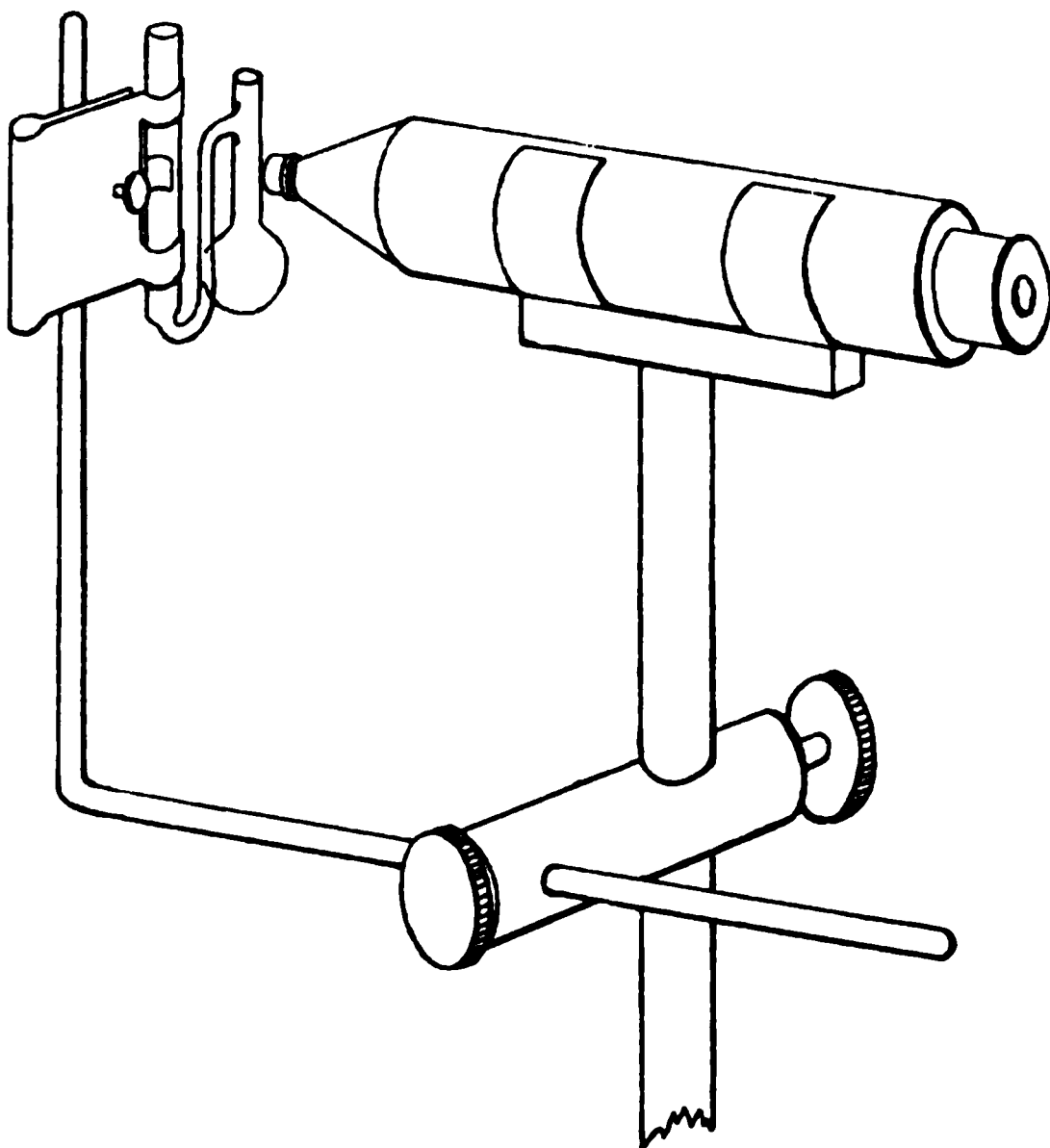


Fig. 235.

Die empfindlichste von allen Formen des Lippmannschen Elektrometers ist die ursprünglich vom Erfinder angegebene mit kegelförmiger Kapillare. Der Apparat gewinnt sehr an Bequemlichkeit und meist auch an Empfindlichkeit, wenn man ihn nur mässig, 20—40 cm, hoch ausführt, und lässt sich folgendergestalt leicht herstellen.

Eine Probierröhre von etwa 8 cm Höhe von klarem Glase wird mit einem eingeschmolzenen Platindraht versehen und fest in ein passendes Loch in einem Brettchen eingesetzt (Fig. 237). Vor der Probierröhre wird die Hülse des Mikroskops so befestigt, dass seine Achse auf die Achse der Probierröhre trifft. Die Kapillare wird aus einem starken Thermometerrohr von etwa 1—0.2 mm Lumen ausgezogen; je nachdem man mehr oder weniger Empfindlichkeit wünscht,

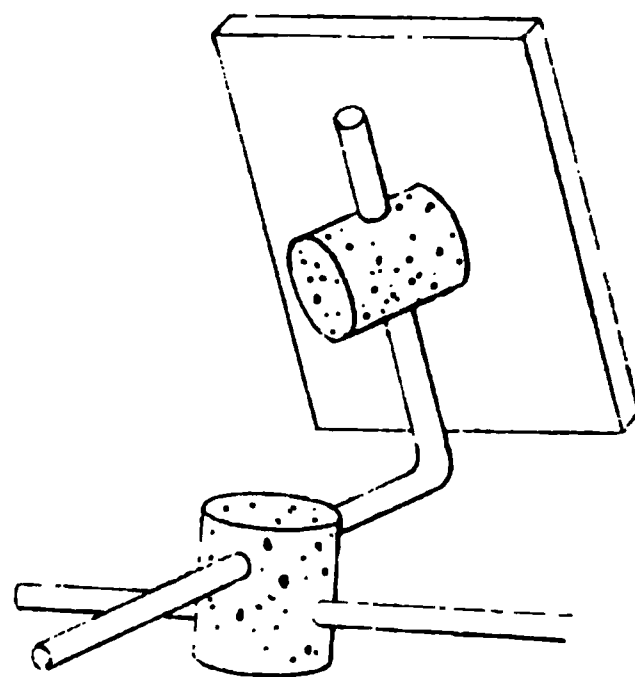


Fig. 236.

verwendet man die zwischen b und c , oder die zwischen a und b liegenden Teile (Fig. 238). Beim Ausziehen erweicht man das Rohr so lange, bis es fast oder ganz zusammengefließen ist, und zieht es dann nicht zu schnell mit einer stetigen Bewegung auseinander.

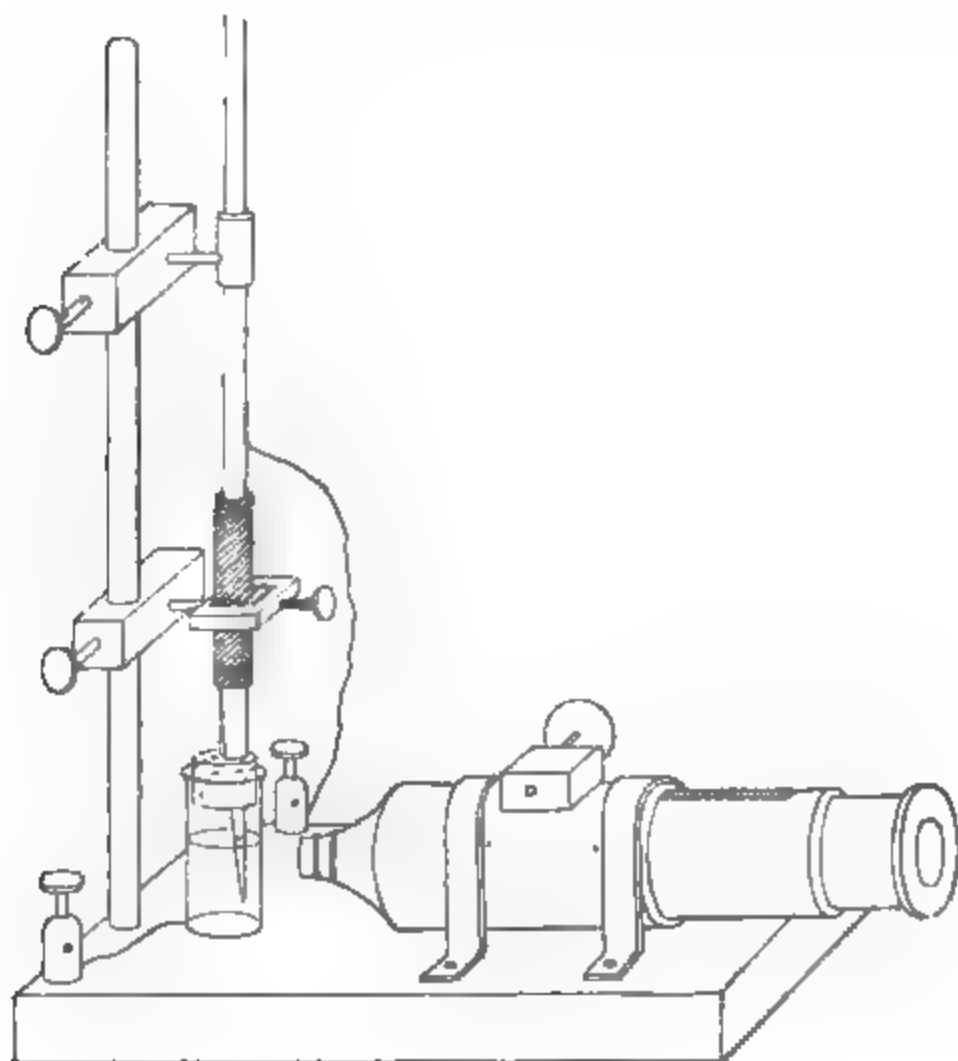


Fig. 237.



Fig. 238.

Die Kapillare wird durch einen paraffinierten Korkstopfen mit seitlicher Kerbe (um luftdichten Schluss zu vermeiden) gesteckt, mit welchem sie auf die Probierröhre gesetzt werden kann; man trägt Sorge dafür, dass das im Mikroskop zu beobachtende Ende der Kapillare an der vorderen Wand des Glases anliegt. An den oberen Teil der Kapillare kommt ein 5 cm langer Schlauch von schwarzem Gummi, der sorgfältig festgebunden wird (am bequemsten mit besponnenem Kupferdraht); über diesen wird ein Schraubenquetschhahn geschoben, und dann in den Schlauch das Druckrohr von 30 bis 40 cm Höhe und 0.5 cm Weite gesteckt, welches gleichfalls festgebunden wird. Das Druckrohr trägt einen eingeschmolzenen Platindraht, sowie einen seitlichen Stutzen, welcher mit Gummischlauch und Quetschhahn (oder einem Glashahn) verschlossen ist¹⁾

¹⁾ In der Figur nicht gezeichnet.

und wird mittelst einer Klemme von einer in das Grundbrett geschraubten Stange getragen. Der Platindraht des Druckrohrs, sowie der der Probierröhre geht in je eine durch Hartgummi isolierte Klemmschraube aus, die beide auf dem Grundbrette angebracht sind. Auch ist die Beleuchtungsvorrichtung nicht zu vergessen.

Um den Apparat in Gang zu setzen, bringt man zunächst auf den Boden der Probierröhre reines Quecksilber, füllt sie zu $\frac{3}{4}$ mit Schwefelsäure 1 : 6, setzt die Kapillare mit dem Druckrohr fest auf und befestigt letzteres sowie den Quetschhahn an dem Stativ. Dann wird der Schraubenquetschhahn geschlossen, und das Druckrohr voll Quecksilber gefüllt. Durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes lässt man das Quecksilber so in die Kapillare treten, dass keine Luftblasen den Quecksilberfaden unterbrechen.

Nun kommt der schwierigste Teil der Operation, die Füllung der Kapillare mit Quecksilber. Man verbindet zunächst die beiden Platindrähte mit beiden Klemmschrauben, und diese miteinander durch einen Draht, so dass das Elektrometer in sich geschlossen ist, schraubt den Quetschhahn ganz zu und presst den zwischen dem Hahn und der Kapillare liegenden Teil des Gummischlauches, der mit Quecksilber gefüllt ist, mit den Fingern zusammen. Man kann auf diese Weise einen sehr bedeutenden Druck ausüben, und bringt das Quecksilber leicht durch die Kapillare. Hebt man den Druck auf, so tritt Schwefelsäure in die Kapillare ein.

Ist dies gelungen, so wird der Quetschhahn wieder geöffnet, und man beobachtet, ob Quecksilber freiwillig aus der Kapillare ausfließt oder nicht. Ist ersteres der Fall, so lässt man aus dem seitlichen Stutzen des Druckrohres so lange Quecksilber ausfließen, bis infolge des verminderten Druckes das Austropfen aufhört und Schwefelsäure in die Kapillare dringt. Hierbei muss von Zeit zu Zeit das Quecksilber zurückgesaugt werden. Jetzt hat man nur durch kleine Drehungen des Stopfens oder der Probierröhre die Kapillare ins Gesichtsfeld des Mikroskopes zu bringen und den Druck so zu regulieren (wozu der Schraubenquetschhahn benutzt wird), dass der Meniskus am mittleren Teilstrich des Okularmikrometers erscheint. Der von der Schwefelsäure eingenommene untere Teil der Kapillare soll möglichst kurz gehalten werden, da die Schnelligkeit der Einstellung davon abhängt.

Tropft das Quecksilber auch dann nicht freiwillig aus der Kapillare, wenn das Druckrohr vollkommen gefüllt ist, so ist die Kapillare zu eng. Man sucht mit einer Lupe die Stelle auf, wo

das Quecksilber einsteht, und schneidet die Kapillare dort ab; dann lässt sie sich, wie vorbeschrieben, regulieren.

Um das Quecksilber leicht bewegen zu können, wird schliesslich über das Druckrohr ein längerer Gummischlauch geschoben, an welchem man mit dem Munde saugen und blasen kann, während man das Auge am Mikroskop hat. Das Elektrometer bewegt sich nur regelmässig, wenn die Kapillare gut mit Schwefelsäure benetzt ist, und man muss nach längerer Ruhe jedesmal durch Druckverminderung die Schwefelsäure in die Kapillare hinauf bewegen, wenn man gute Einstellungen haben will.

Die ursprüngliche Nullage des Elektrometers ändert sich langsam in den ersten Tagen, was durch Sättigen der Schwefelsäure mit Merkurosulfat vermieden werden kann. Durch kleine Bewegungen am Schraubenquetschhahn lässt sie sich leicht auf die Nulllinie des Okularmikrometers bringen.

Das Mikroskop soll eine Vergrösserung von 50—100 haben, das Okularmikrometer rund 30 Striche im Gesichtsfelde. Man bekommt nur dann gute Bilder, wenn die Kapillare sich an die Gefässwand legt, nicht, wenn sie von derselben absteht. Ein mit Canadabalsam aufge kittetes planes Glas verbessert das Bild.

Das Elektrometer wird nur als Nullinstrument benutzt, um die Abwesenheit von Potentialunterschieden bei der Kompensation nachzuweisen, und die kleinen noch übrig bleibenden Reste zu messen. Hierzu genügt die Skala des Mikrometers.

Die beträchtliche Erschwerung des Aufbaues der letzten Form wird durch eine Steigerung der Empfindlichkeit belohnt, die je nach der Kapillare das zehn- bis hundertfache der einfachen Formen betragen kann. Gewöhnlich hat man für 0.001 V 3—10 Skalenteile Ausschlag, und kann somit noch 0.0001 V sicher beobachten und bis 0.00001 V schätzen. Um eine solche Genauigkeit zu erreichen, muss allerdings die Kapillare sehr gut sein; hat man sie nötig, so darf man sich die Mühe nicht verdriessen lassen, ein Dutzend Kapillaren zu ziehen und zu untersuchen, um die beste zu finden. Peinliche Sauberkeit des Quecksilbers und des Glases, sowie gute Isolation aller Teile sind Hauptbedingungen des guten Funktionierens.

Über Kapillarelektrometer mit aufrechter konischer Kapillare nach Paschen siehe Zeitschr. physik. Chem. 27, 123 (1898).

Stromverzweigungen. Bei der Schaltung von Widerständen merke man sich folgende Regeln: Bei Hintereinanderschaltung addieren sich die Widerstände unabhängig von der Reihenfolge, bei

Nebeneinanderschaltung die reciproken Widerstände, d. i. die Leitfähigkeiten.

Ist an den Enden einer Reihe hintereinandergeschalteter Widerstände eine Potentialdifferenz vorhanden, so verteilt sich der Spannungsabfall auf die einzelnen Widerstände nach Massgabe der Grösse der letzteren. Fliesst durch parallel geschaltete Widerstände ein Strom, so verteilt sich die Stromstärke im Verhältnis der Leitfähigkeit der Zweige.

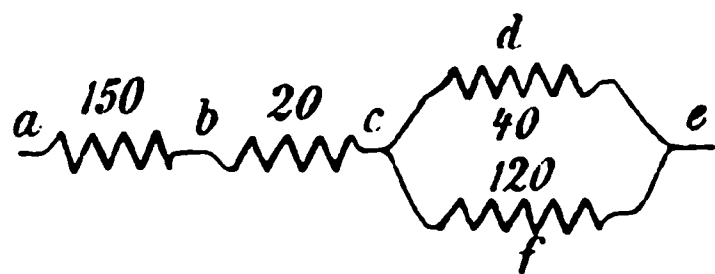


Fig. 239.

Beispiel: 1. In Fig. 239 sei

$$\begin{aligned} ab &= 150 \text{ Ohm} \\ bc &= 20 \text{ Ohm} \\ cde &= 40 \text{ Ohm} \\ cfe &= 120 \text{ Ohm.} \end{aligned}$$

An den Enden a und e sei eine Potentialdifferenz von 2 Volt angelegt.

Die Leitfähigkeit des Stückes ce ist $\left(\frac{1}{40} + \frac{1}{120}\right) \frac{1}{\text{Ohm}} = \frac{1}{30} \frac{1}{\text{Ohm}}$; der Widerstand mithin 30 Ohm. Der Gesamtwiderstand ae ist folglich 200 Ohm. Zwischen a und b ist eine Potentialdifferenz von $\frac{2}{200} \cdot 150$ Volt; zwischen b und c von $\frac{2}{200} \cdot 20$ Volt; zwischen c und e von $\frac{2}{200} \cdot 30$ Volt vorhanden. Die Gesamtstromstärke ist $\frac{2}{200} = 0.01$ Ampère. Durch cde fliesst $0.01 \cdot \frac{\frac{1}{40}}{\frac{1}{40} + \frac{1}{120}}$ Ampère = 0.0075 Ampère, durch cfe fließen $0.01 \cdot \frac{\frac{1}{120}}{\frac{1}{40} + \frac{1}{120}}$ Ampère = 0.0025 Ampère.

2. Ein Daniellelement von der E. K. 1.1 Volt und dem Widerstande von 12 Ohm sei durch einen Widerstand von 10 Ohm geschlossen. Dann ist die Stromstärke im ganzen Kreise $= \frac{1.1}{10 + 12} = 0.05$ Ampère. Der Spannungsabfall längs des Widerstandes, d. h. die Potentialdifferenz an den Klemmen des Elements (Klemmspannung) ist mithin $0.05 \text{ Ampère} \times 12 \text{ Ohm} = 0.6 \text{ Volt}$. Sie hängt, wie ersichtlich, ausser von der E. K. des Elements, vom inneren und äusseren Widerstande ab.

Die Wheatstonesche Brücke. Für die meisten Widerstandsbestimmungen ist die von Wheatstone angegebene Verzweigung am zweckmässigsten zu benutzen. Sie besteht aus vier

Widerständen $a b c d$, welche zu zwei Paaren nebeneinander in den Stromkreis geschaltet und quer durch ein Galvanometer G verbunden sind. Besteht das Verhältnis $\frac{a}{b} = \frac{c}{d}$, so ist das Galvanometer stromlos. Kennt man also das Widerstandsverhältnis von zwei benachbarten Zweigen und den Widerstand eines der übrigen, so kann man den Widerstand des 4. Zweiges berechnen.

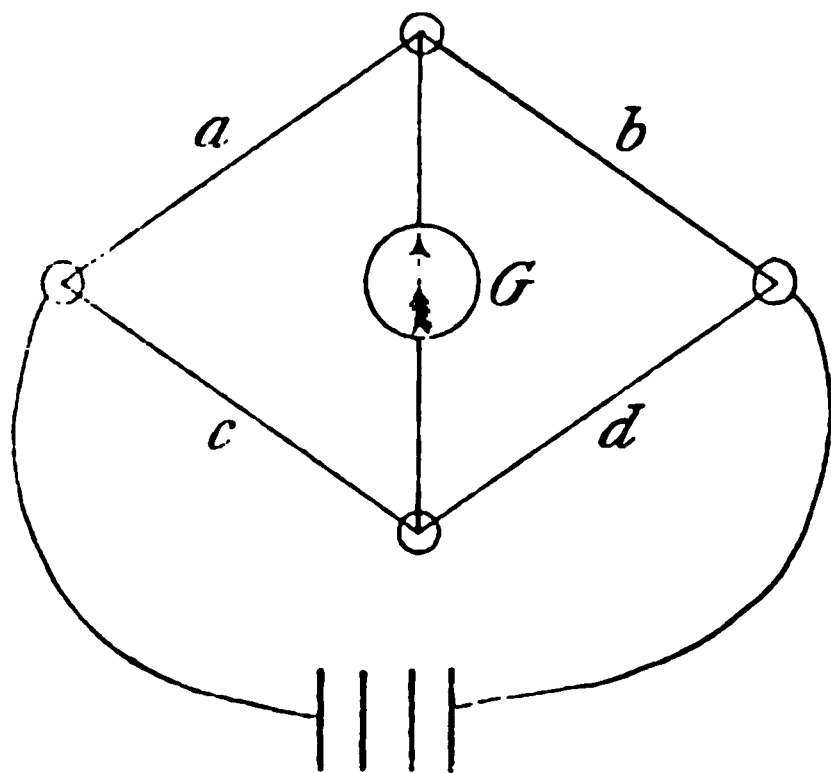


Fig. 240.

Da gleichzeitig $\frac{a}{c} = \frac{b}{d}$ ist, so können in der Wheatstoneschen Kombination das Galvanometer und das Element ihre Plätze vertauschen.

Die Anordnung ist im allgemeinen am brauchbarsten, wenn alle 4 Widerstände a, b, c, d gleich sind. Wird einer von

ihnen um den Bruchteil α geändert, so geht durch das Galvanometer der Strom

$$i = \frac{\alpha \cdot \mathcal{I}}{4 + 4 \cdot \frac{g}{W}},$$

wo \mathcal{I} die Stromstärke im Element, W der Widerstand jedes der 4 Zweige, g der des Galvanometerzweiges ist.

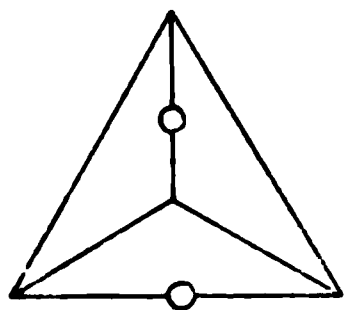


Fig. 241.

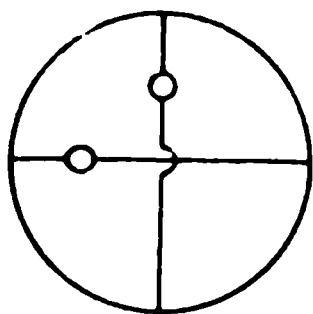


Fig. 242.

Man merke sich die in Fig. 241 und 242 abgebildeten Schemata der Wheatstoneschen Kombination in denen das Galvanometer und das Element durch kleine Kreise gekennzeichnet sind. Man merke sich ferner, dass jeder der 4 Wider-

stände an einem Ende an das Galvanometer, an dem anderen an das Element angeschlossen ist.

In den Zweig, welcher die Batterie (ein Leclanché-Element oder Accumulator) enthält, ist ein einfacher federnder Kontakt (Fig. 222) eingeschaltet, durch den der Strom stets nur den Augenblick geschlossen ist, während dessen man das Galvanometer

beobachtet, ferner bei kleinen Widerständen ein passender Vorschaltwiderstand, um das übermässige Erhitzen der Widerstände zu vermeiden. Kennt man den zu messenden Widerstand noch nicht annähernd, sodass die Brücke anfangs möglicherweise sehr falsch steht, so ist es gut, durch einen vor das Galvanometer geschalteten Widerstand dieses zunächst unempfindlich zu machen. Nachdem die annähernde Einstellung gefunden ist, entfernt man den Widerstand und führt die Messung bei voller Galvanometerempfindlichkeit zu Ende.

Die Verbindungen zwischen den verschiedenen Widerständen der Brücke müssen möglichst widerstandsfrei sein ¹⁾, dagegen beeinflusst ein schlechter Kontakt der Galvanometer- wie der Batteriedrähte nur die Empfindlichkeit, nicht die Richtigkeit der Einstellung. Man macht davon Gebrauch, wenn man aus irgend einem Grunde Schleifkontakte anwenden muss: solche sind stets an das Ende der Galvanometer- oder Batterieleitung zu legen, und nie an die Verbindungen der Widerstände unter sich. Über Kontakte siehe Seite 320.

Praktisch führt man die Wheatstone'sche Brücke in mancherlei Gestalt aus. Für allgemeine Zwecke, Herstellung von Drahtwiderständen und dergl. ordnet man an der Stelle von a und c auswechselbare Widerstände von 1, 10 und 100 Ohm an; in b kommt ein Widerstandssatz und in d der zu messende Widerstand. Man stöpselt den Widerstandssatz in b so, dass das Galvanometer stromlos ist. Durch Benutzung der möglichen Widerstandsverhältnisse 1, 10, 100, 0.1, 0.01 kann man den Bereich des Widerstandssatzes um das hundertfache vergrössern oder verkleinern.

Für unsere Zwecke stellt man sich ein bekanntes Widerstandsverhältnis am bequemsten mit Hülfe eines über eine Teilung gespannten Drahtes mit Schleifkontakt — des Messdrahtes her (Fig. 243). Auch hier macht man bei den Messungen die Widerstände zu beiden Seiten des Kontaktes

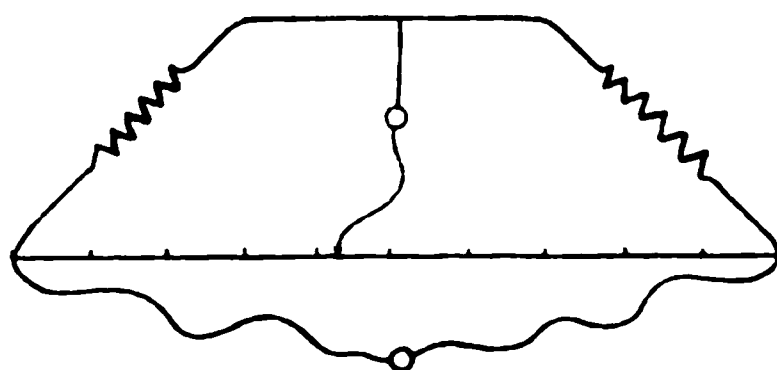


Fig. 243.

gleich, benutzt also vorwiegend den Kontakt in der Nähe des Teilstreiches 500 mm.

Messdraht. Dieses auch zu anderen Zwecken häufig benutzte

¹⁾ 1.5 bis 2 mm dicker Kupferdraht von insgesamt nicht über 1 Meter Länge genügt in den meisten Fällen.

Instrument besteht aus einem möglichst gleichförmigen Draht, welcher über eine Skala gespannt ist. Kohlrausch hat den Messdraht schraubenförmig um einen Cylinder aus isolierendem Material gewickelt, um ihm eine für die Genauigkeit der Ablesung günstige grössere Länge geben zu können, ohne den Apparat durch zu grosse Ausdehnung unhandlich zu machen. Für die meisten Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind, als die Einstellungsfehler, reicht man indessen mit einem 100 cm langen, gerade ausgespannten Draht an Stelle der „Brückenwalze“ von Kohlrausch aus.

Die Herstellung des Messdrahtes geschieht folgendermassen:

Auf ein trockenes Brett von 110–120 cm Länge und 6–8 cm Breite wird ein hölzerner, in Millimeter geteilter Masstab von 1 m Länge, wie solche überall käuflich sind, derart mittelst versenkter Schrauben und untergelegter Ringe befestigt, dass er vom Brett um einige Millimeter absteht. Aus starkem Messingblech biegt man alsdann einen Schlitten, welcher den Masstab so umfasst, dass er über seine ganze Länge frei gleiten kann. Der Schlitten liegt oben nur an den Rändern an und wölbt sich dazwischen um einige Millimeter empor; seine Form ist in Figur 244 gegeben, welche einen Querschnitt durch die Messbrücke darstellt. Auf dem Schlitten wird



Fig. 244.

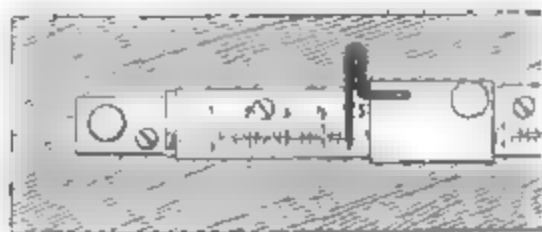


Fig. 245.

eine Klemmschraube angebracht; ausserdem trägt er den Kontakt, welcher aus einem starken Kupferdraht hergestellt wird, an den ein Stückchen Platindraht von 0,5 mm Durchmesser angelötet ist, das



Fig. 246.

man dort, wo es auf dem Messdraht aufruht, flach klopft und messerartig zuschärft. Seine Form geht aus der Fig. 245 (Ansicht von oben) und Fig. 246 (Ansicht von der Seite) hervor; die mehrfache Biegung des Kupferdrahtes dient dazu, um ihm die genügende Elastizität zu geben, damit er beim Bewegen des Schlittens stets mit dem Messdraht in Berührung bleibt, ohne denselben durch zu starken Druck zu

verletzen. Die Schneide muss so schmal sein, dass Ablesungen auf 0.1 mm möglich sind.

Den Messdraht nimmt man zweckmässig aus etwa 0.1 bis 0.17 mm starkem iridiumhaltigem Platin. Von den neusilberähnlichen Legierungen kommt nur Konstantan, wegen seiner relativ grossen Luftbeständigkeit in Betracht. Es hat den Vorzug, dass man auf 1 Meter bis zu 700 Ohm erhalten kann, wenn man dünnes Band anwendet.

Um den Draht anzubringen, befestigt man an den Enden des Masstabes starke, im Winkel gebogene Messingstücke, welche dort genau anschliessen, spannt den Draht darüber weg, die Teilung entlang, und befestigt ihn schliesslich an den Messingstücken mit etwas Lot (vergl. den Längsschnitt Fig. 247). Man achte darauf, dass der Draht über, nicht neben der Teilung liegt.

Fig. 247.

Andere Ausführungsformen der Endbefestigung und des Kontaktschlittens sind in Fig. 248 und 249 abgebildet. Die Enden

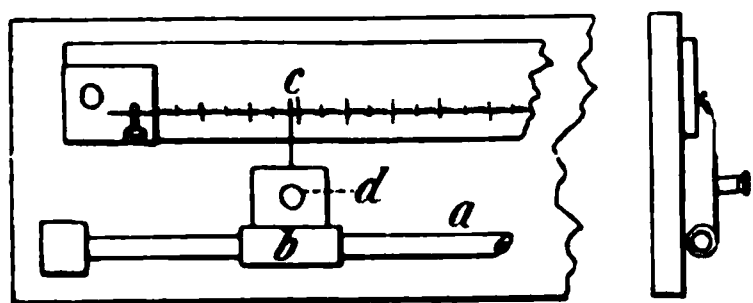


Fig. 248.

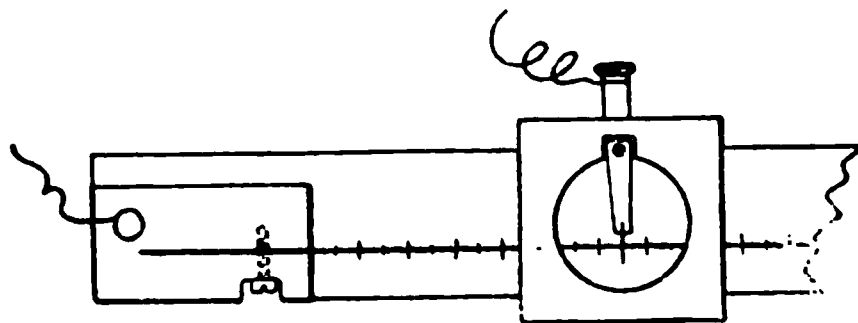


Fig. 249.

des Drahtes sind festgeklemmt. Der Kontakt kann bis zum Teilstrich 100 verschoben werden, was bei Fig. 245 nicht möglich ist. In Fig. 248 ist parallel zum Masstab ein Messingdraht oder ein Glasrohr (a) angebracht, welche als Führung für die innen mit Tuch ausgeklebte Messinghülse (b) dienen. An dieser Messinghülse ist der Kontakt (c) angebracht, der durch das Gewicht der Klemmschraube (d) auf den Draht gedrückt wird. Diese Anordnung hat den Vorzug, dass der Schlitten verschoben werden kann, ohne dass der Kontakt auf dem Draht schleift.

Der Messdraht gewinnt sehr an Handlichkeit, ohne wesentliche Einbusse der Verwendbarkeit, wenn man nur die ersten 60 cm des Drahtes ausspannt und die übrigen 40 cm aufspult.

Um die Genauigkeit der Ablesung zu vergrössern, z. B. zehnmal so gross zu machen, schaltet man an den Messdraht den

neunfachen Widerstand desselben. 1 mm Verschiebung entspricht dann einer zehnmal so kleinen Änderung des Widerstandsverhältnisses. Je nach dem zu messenden Widerstandsverhältnis schaltet man rechts und links verschiedene Vielfache des Messdrahtwiderstandes ein.

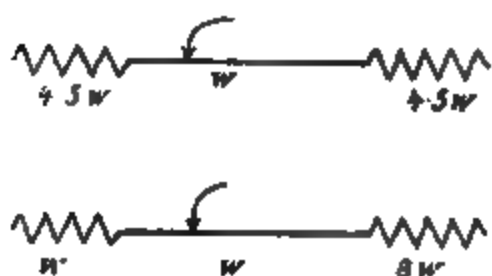


Fig. 250.

Nebenschluss auf eine runde Zahl von Ohm gebracht wird, da dann zum Vorschalten gewöhnliche Widerstandskästen benutzt werden können. Die Berechnung des Nebenschlusswiderstandes geschieht

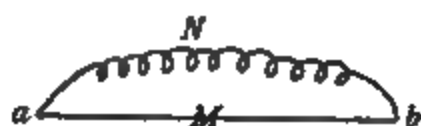


Fig. 251.

Mit Fig. 250 (oben) kann man z. B. Widerstandsverhältnisse von $\frac{4\frac{1}{2}}{1}$ bis $\frac{1}{4}$ messen; mit Fig. 250 (unten) Widerstandsverhältnisse von $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$.

Um derartige „Verlängerungen“ des Messdrahtes leicht herstellen zu können, ist es sehr bequem, wenn der Gesamtwiderstand des Messdrahtes durch einen nach Seite 343. Ein meterlanger Platiniridiumdraht (20⁰/₀ Ir.) von 0.16 mm Durchmesser hat z. B. 17 Ohm. Um den Gesamtwiderstand $a-b$ (Fig. 251) auf 10 Ohm zu bringen, muss man N

den Widerstand von $\frac{1}{\frac{1}{10} - \frac{1}{17}} = \text{ca. } 24 \text{ Ohm}$ erteilen.

Die Abgleichung geschieht mittelst eines richtigen Wider-

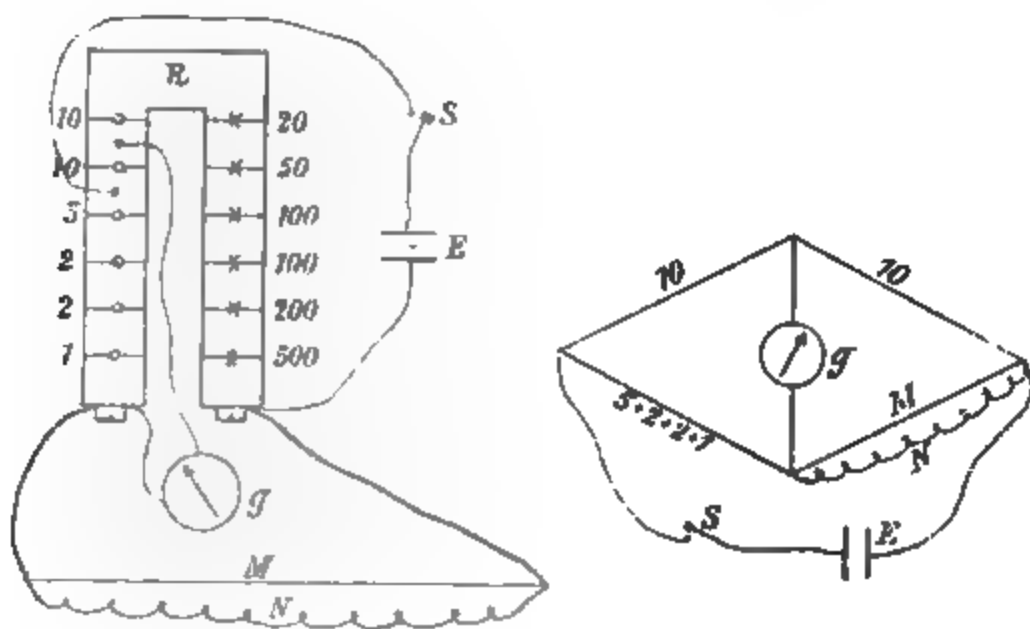


Fig. 252.

standskastens, der nach dem Schema 1, 2, 2, 5... geteilt ist. Fig. 252 zeigt das Schema der Schaltung: M ist der Messdraht, N der Nebenschluss, der so lange verlängert oder verkürzt wird,

bis das Galvanometer keinen Ausschlag giebt; E ist ein Element, S ein Momentschlüssel (Seite 321). Die Zuleitungen zum Messdraht müssen möglichst kleinen Widerstand haben. In der Figur links sind die herausgezogenen Stöpsel (also eingeschalteten Widerstände) durch Kreise, die übrigen durch Kreuze gekennzeichnet.

Bei der Benutzung des Messdrahtes ist stets zu beachten, dass der gesamte Draht möglichst dieselbe Temperatur hat, da andernfalls wegen des Temperaturcoefficienten des spezifischen Widerstandes und durch thermoelektrische Kräfte Fehler entstehen können. Das Berühren des Messdrahtes oder der Verbindungen mit den Händen oder ungleichmässige Bestrahlung durch die Sonne sind während der Messung zu vermeiden.

Kalibrieren eines Messdrahtes mittelst eines Rheostaten. Zur raschen Kalibrierung eines Drahtes bedient man sich eines richtigen Rheostatenkastens in der Wheatstoneschen Kombination. Das Schema der Schaltung zeigt Fig. 253, wo die Zeichen dieselbe Bedeutung haben, wie in Fig. 252. Bei der in der Figur angedeuteten Schaltung sind 100 Ohm gegen 100 Ohm geschaltet und der Kontakt müsste bei einem richtigen Draht beim Teilstrich 500 mm stehen. Steht er z. B. bei 499.1, so ist die Korrektion an dieser Stelle, oder was praktisch auf dasselbe herauskommt, beim Teilstrich 500 gleich $+ 0.9$. Man ermittelt auf diese Weise die Korrekturen für die Widerstandsverhältnisse:

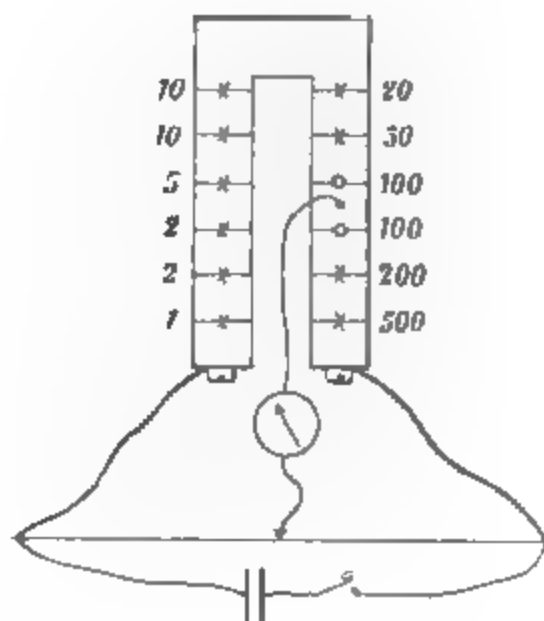


Fig. 253.

[10 mm] 10 : 990 (1 : 99); [20 mm] 10 : 490 (1 : 49); [30 mm] 30 : 970 (3 : 97); [50 mm] 50 : 950 (10 : 190; 5 : 95; 1 : 19); [100 mm] 100 : 900 (50 : 450; 30 : 270; 20 : 180; 10 : 90; 5 : 45; 3 : 27; 1 : 9); [200 mm] 200 : 800 (150 : 600; 100 : 400; 50 : 200; 30 : 120; 25 : 100; 20 : 80; 15 : 60; 10 : 40; 5 : 20; 3 : 12; 1 : 4); [300 mm] 300 : 700 (30 : 70; 3 : 7); [400 mm] 200 : 300; (20 : 30); [500 mm] 500 : 500 (200 : 200; 100 : 100; 50 : 50; 20 : 20; 10 : 10; 5 : 5; 2 : 2).

Hierauf vertauscht man die Verbindungen mit dem Rheostaten und ermittelt die Korrekturen bei 600, 700, 800 und 900 mm. Die mit runden Klammern versehenen Zahlen zeigen, dass dasselbe Widerstandsverhältnis auf verschiedene Weise hergestellt werden

kann. Wenn die Zuleitungsdrähte und Stöpsel praktisch widerstandsfrei sind und der Rheostat richtig ist, so muss ein bestimmtes Widerstandsverhältnis unabhängig von der Art der Herstellung aus Einzelwiderständen dieselbe Einstellung des Kontaktes ergeben, so dass man auf diese Weise die Richtigkeit des Rheostaten prüfen kann.

Sollen Galvanometer und Element vertauscht werden, was einige Vorteile bietet, so muss vor das Element ein Widerstand von 10—20 Ohm geschaltet werden, da andernfalls der Messdraht unter Umständen durchbrennen kann. Wird mit Induktorium und Telephon gearbeitet, so schaltet man das Induktorium an Stelle des Galvanometers, das Telephon an Stelle des Elementes.

Die abgekürzten Messdrähte (Seite 347) werden ganz ähnlich justiert und kalibriert. Man stellt den Kontakt auf den Teilstrich 500, schaltet im Rheostaten das Widerstandsverhältnis 1 : 1 ein und reguliert die Länge des aufgespulten Drahtes (den man deshalb ein paar Centimeter länger als 40 cm nimmt) so lange, bis das Galvanometer keinen Ausschlag giebt. Der Teilstrich 500 ist dann korrektionsfrei. Im übrigen wird ebenso wie oben beschrieben verfahren.

Kalibrierung eines Messdrahtes nach der Methode von Strouhal und Barus. Von dem Vorhandensein eines richtigen Rheostaten unabhängig ist die Methode von Strouhal und Barus, die im Prinzip an die Seite 72 beschriebene Methode zur Kalibrierung von Kapillaren erinnert.

Man stellt zehn annähernd gleiche Widerstände aus Manganin oder Konstantan-Draht her (deren Summe von derselben Grössenordnung ist wie der Widerstand des Messdrahtes), indem man gleich lange Stücke eines passenden mit Seide besponnenen Drahtes an den Enden an starke Kupferbügel anlötet, die man gut amalgamiert.



Fig. 254.

Die Widerstände werden zweckmässig in Glasröhren gesteckt, in deren Enden die Kupferbügel eingekittet werden (Fig. 254).

Parallel der Messbrücke *M* (Fig. 255) wird eine hölzerne Latte hingelegt, welche in je 10 cm Entfernung elf Quecksilbernäpfe enthält, und die zehn Widerstände werden der Zeichnung (Fig. 255) entsprechend gleichlaufend mit dem Messdraht angeordnet. Die

Verbindung der äussersten Quecksilbernäpfe mit den Enden a und b des Messdrahtes wird durch kurze dicke Kupferdrähte hergestellt, die an dem einen Ende gut amalgamiert sind. Die Leitungsdrähte des Elementes werden mit den Enden a und b verbunden; man bringt die Leitungen des Galvanometers in den Quecksilbernapf 2 und an den Schlitten des Messdrahtes und sucht mittelst desselben den Ort auf, wo der Ausschlag verschwindet. Nun wird der erste mit irgend einem Abzeichen versehene Widerstand r mit seinem Nachbar zur rechten vertauscht; man bestimmt die Stellung des Schlittens, indem die Galvanometerleitung einmal mit 2, sodann mit 3 verbunden ist, und notiert

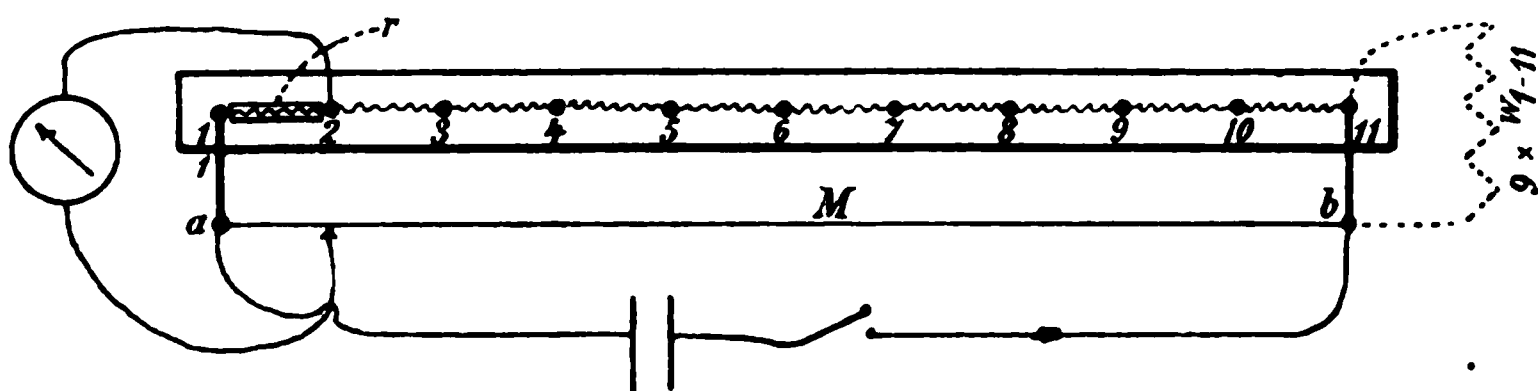


Fig. 255.

beide Ablesungen. Deren Unterschied entspricht einem Stück des Messdrahtes, dessen Widerstand denselben Bruchteil des gesamten Messdrahtwiderstandes ausmacht, wie der markierte Draht von der Summe aller zehn Widerstände. Der markierte Widerstand r wird nun zwischen 3 und 4 gebracht und wie früher verfahren, bis man schliesslich r zwischen 10 und 11 hat, wo statt der beiden Ablesungen wieder nur eine, mit der Galvanometerleitung in 10, nötig ist. Durch diese Messungen hat man auf dem Messdraht zehn gleichwertige Stücke bestimmt, von denen jedes nahezu ein Zehntel des Ganzen ist. Man addiert alle zehn Werte, teilt die Differenz gegen 1000 mm in zehn Teile und korrigiert jeden Einzelwert um diesen Betrag, so dass nunmehr die Summe genau 1000 mm ausmacht. Addiert man nun noch folgeweise die einzelnen korrigierten Strecken in der Weise $1, 1 + 2, 1 + 2 + 3 \dots$, so hat man in den erhaltenen Zahlen die Punkte, welche den aufeinander folgenden Zehnteln des Messdrahtes entsprechen, und die Unterschiede dieser Werte gegen 100, 200, 300 . . . mm sind die an den entsprechenden Stellen anzubringenden Korrekturen.

Beispiel:

Stellung des Kontaktes, die dem		Unter- schied	Korrektion	Drahtlängen der einzelnen Zehntel des Messdrahtwiderstandes	Endpunkte Zehntel des	Korrektion an den End- punkten der Zehntel
linken	rechten Ende des wandernden Drahtstückes entspricht					
(Klemm- schraube)	101.2 mm	101.2	— 0.51	100.69	100.69	— 0.7
100.2	201.2	101.0	— 0.51	100.49	201.18	— 1.2
202.5	303.2	100.7	— 0.51	100.19	301.37	— 1.4
301.6	401.9	100.3	— 0.51	99.79	401.16	— 1.2
401.8	502.0	100.2	— 0.51	99.69	500.85	— 0.8
500.1	600.2	100.1	— 0.51	99.59	600.44	— 0.4
601.3	701.7	100.4	— 0.51	99.89	700.33	— 0.3
700.1	800.3	100.2	— 0.51	99.69	800.02	± 0.0
801.7	901.7	100.0	— 0.51	99.49	899.51	+ 0.5
899.0	Klemm- schraube)	101.0	— 0.51	100.49	1000.00	
		1005.1		1000.00		

Das erste Zehntel kann in ganz ähnlicher Weise kalibriert werden, wenn man an Stelle der direkten Verbindung, zwischen *b* und den Quecksilbernafp 11 den 9fachen Widerstand des ganzen Kalibrierdrahtes einschaltet (Fig. 255, punktiert) und dann, wie oben, verfährt. Die Summe der „Unterschiede“ wird auf den Wert des ersten Zehntels gebracht; im vorigen Beispiel also auf 100.7.

Den abgekürzten Messdraht (Seite 347) kalibriert man, indem

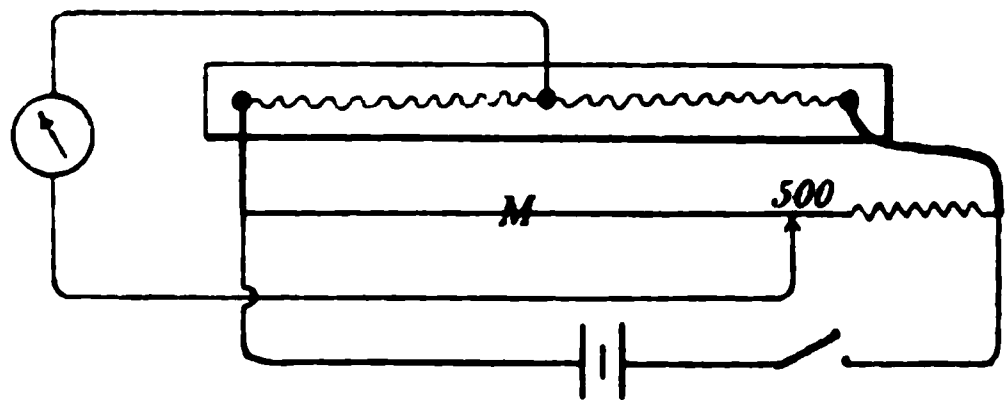


Fig. 256.

man zunächst nur zwei gleichlange Drahtstücke in der Kalibriervorrichtung anwendet (Fig. 256). Man sucht den Punkt der Stromlosigkeit, vertauscht hierauf die beiden Drähte und stellt wieder ein. Das arith-

metische Mittel beider Einstellungen entspricht der Widerstandsmittle. Man verlängert oder verkürzt den aufgewickelten Draht so lange, bis die Widerstandsmittle mit dem Teilstrich 500 zusammenfällt. Im übrigen wird wie oben verfahren, nur dass man die Summe der 5 ersten Unterschiede zu 500 ergänzt.

Die Korrektionsgrößen schreibt man zweckmässig an den

sprechenden Stellen auf den Massstab und bringt sie an den gemachten Ablesungen vor dem Niederschreiben des Resultates an. Für die zwischenliegenden Stellen des Messdrahtes kann man die Korrekektionsgrösse einfach interpolieren, am besten auf graphischem Wege. Über eine Vervollständigung der Strouhal und Baruschen Methode siehe Heerwagen, Zeitschr. Instrum. 10, 170 (1889).

Widerstandssätze. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, dass die Fehler — richtige Behandlung vorausgesetzt — weniger als 0.001 betragen und für die vorliegenden Zwecke meist vernachlässigt werden können. Will man sich auf das Notwendigste beschränken, so genügen die Widerstände 10, 100 und 1000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat bis 2000 oder 10000 Ohm wesentliche Vorteile.

Die Widerstandssätze sind meist nach dem Schema 1, 2, 2, 5, 10, 10, 20, 50 u. s. w. oder 1, 2, 3, 4, 10, 20, 30, 40 u. s. w. oder 10×1 , 10×10 u. s. w. eingeteilt.

Das Einschalten eines Einzelwiderstandes geschieht entweder durch Herausziehen des Stöpsels, der ihn kurz schliesst (Fig. 257) oder durch Versetzen des Stöpsels mit dem Zuleitungsdraht (Fig. 258). Im

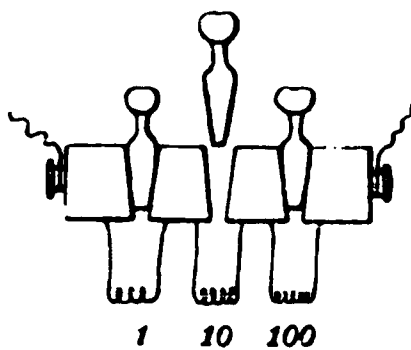


Fig. 257.

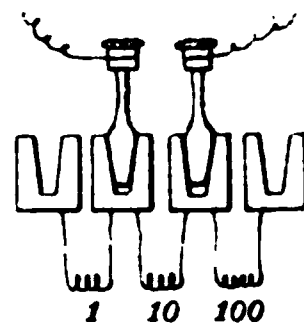


Fig. 258.

ersten Falle kommt man mit weniger Einzelwiderständen, im letzteren mit weniger (und mit einfacheren) Stöpseln aus.

Über die Behandlung der Stöpsel ist Seite 320 das Erforderliche gesagt. Das gleiche gilt von Schleifkontakten, die ebenfalls bei Widerstandssätzen zuweilen benutzt werden. Beim Nichtgebrauch werden sämtliche Stöpsel gelockert; beim Gebrauch die erforderlichen Stöpsel fest eingedreht. Man beachte bei der Anschaffung eines Rheostaten, dass durch Schrauben oder „Laufstöpsel“ die Möglichkeit gegeben ist, von den einzelnen Messingklötzen Abzweigungen herzustellen.

Die Stromstärke, die durch einen Widerstand von üblichen Dimensionen geschickt wird, darf bei Präzisionsmessungen $\frac{0.3}{\sqrt{w}}$ Ampère nicht übersteigen, wenn w den Widerstand in Ohm bedeutet. Bei weniger genauen Messungen darf ohne Gefahr für den Widerstand kurze Zeit der 5- bis 10fache Strom durchgeschickt werden.

Tauchen die Widerstände in Petroleum, so sind die zulässigen maximalen Stromstärken 3 mal so gross.

Kalibrierung eines Widerstandssatzes. Das Schema der Schaltung ist in Fig. 259 abgebildet. Es werden mit Hülfe des

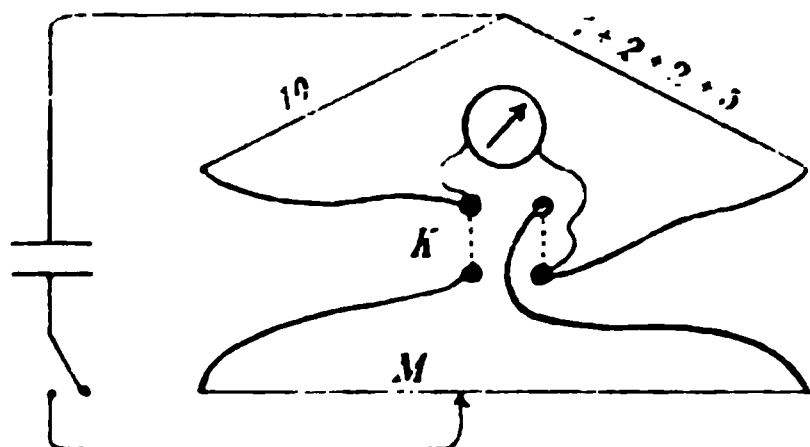


Fig. 259.

Messdrahtes M ($1 + 2 + 2 + 5$) Ohm mit 10 Ohm verglichen, worauf die beiden verglichenen Widerstände vertauscht werden, was mit Hülfe des Kommutators K geschieht. Waren die Widerstände gleich, so ist das Galvanometer auch nach dem Vertauschen stromlos. Andernfalls muss der Kontakt um a Milli-

meter verschoben werden. Das Verhältnis der Widerstände ist dann $\frac{1000 + 2a}{1000}$, vorausgesetzt, dass der Widerstand der Verbindungsdrähte und des Kommutators so klein sind, dass man sie vernachlässigen kann.

In ähnlicher Weise vergleicht man ($1 + 2 + 2 + 5$) mit dem anderen 10-Ohm-Stück, dann (2×10) Ohm mit 20 Ohm u. s. w. Die Korrektionsrechnung wird nach Seite 57 geführt, indem man vorläufig ($1 + 2 + 2 + 5$) Ohm als richtig annimmt. Das Schema der Kalibrierung für anders zusammengestellte Widerstandssätze ist leicht aufzustellen. Die kleineren Widerstände vergleicht man ebenso, nur muss man einen 1 Ohm-Widerstand aus einem anderen Rheostaten zu Hülfe nehmen, indes genügt in den meisten Fällen eine Kalibrierung der Widerstände von 10 Ohm aufwärts.

Herstellung von Widerständen. Sollen Widerstände auf 0.05% bis 0.1% richtig sein, was bei den Aufgaben der physikalischen Chemie fast immer genügend ist, so ist ihre Herstellung eine leichte Arbeit.

Für die meisten Zwecke (bis etwa 1000 Ohm) dient doppelt mit weisser Seide umspinnener Draht. Von den Legierungen kommen Manganin¹⁾ (86% Cu, 12% Mn, 2% Ni; $\sigma = 43 \times 10^{-6}$) und Konstantan (60% Cu 40% Ni; $\sigma = 50 \times 10^{-6}$) wegen ihres verschwindend kleinen Temperaturkoeffizienten des spezifischen Widerstandes in Frage. Manganin hat zudem gegen Kupfer und Messing eine äusserst kleine thermoelektromotorische Kraft, rostet aber in der

¹⁾ Zu beziehen durch O. Wolff, Berlin W., Carlsbad 15.

Laboratoriumsluft, während das sehr beständige Konstantan gegen Kupfer die erhebliche E. K. von etwa 40 Mikrovolt für 1°C . zeigt.

Man wählt einen passenden Draht, so dass die erforderliche Länge nicht weniger als 2 m beträgt, bestimmt für ein Meter den Widerstand auf 0.01 genau, und berechnet, welche Länge für den gewünschten Wert erforderlich ist. Diese Länge wird mit 10 cm Überschuss abgeschnitten. Die erforderlichen Drahtdurchmesser betragen etwa $\frac{1}{\sqrt{w}}$ mm für Manganin und $\frac{1.1}{\sqrt{w}}$ mm für Konstantan.

Des bequemeren Handhabens wegen werden die Widerstände aufgewickelt und zwar „bifilar“, um Selbstinduktion zu vermeiden. Man biegt (nicht knicken!) den Draht in der Mitte zusammen und wickelt die beiden Teile gemeinsam um den Finger oder um ein cylindrisches Stück Holz. Die erhaltene Rolle wird abgestreift, mit etwas dünnem Bindfaden festgebunden und mit konzentrierter alkoholischer Schellacklösung getränkt. Nach dem Erstarren hat man ein kompaktes, bequem zu handhabendes und zu befestigendes Stück. Die Enden des Drahtes werden hinreichend lang gelassen, um die Regulierung und Befestigung bewerkstelligen zu können.

Da frisch gewickelte Rollen einige Zeit lang ihren Widerstand ändern, so ist es gut, durch etwa 6stündiges Erhitzen im Trockenschrank bei ca. 140° diesen Prozess zu beschleunigen.

Hölzerne, gläserne und Metallspulen sind nur für beträchtliche Drahtlängen nötig, letztere haben indes den Vorteil der besseren Wärmeabgabe und werden daher, mit schellackiertem Seidentaft umklebt, für Präzisionswiderstände verwendet.

Das Abgleichen geschieht in der Wheatstoneschen Schaltung. Hat man einen richtigen Widerstandssatz, so ist die Fig. 252, Seite 348 ange deutete Schaltung die bequemste, wo man an Stelle des Mess-

drahtes MN den abzugleichenden Widerstand schaltet.

Anderenfalls benutzt man die Schaltung Fig. 260. Die Zweige $a b$ sind durch einen (zweckmässig „verlängerten“) Messdraht gebildet, während in c ein Widerstand von annähernd demselben

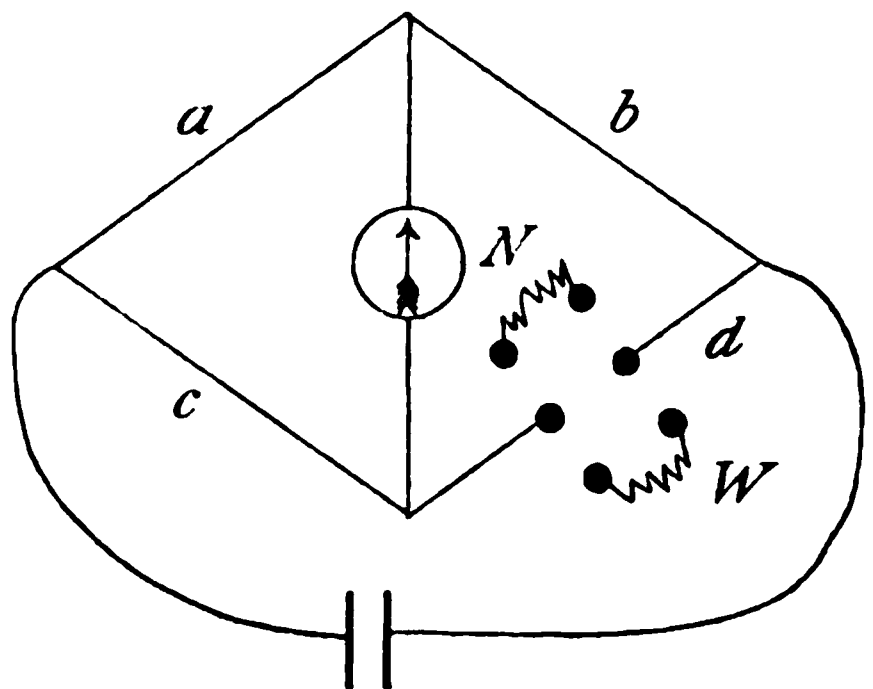


Fig. 260.

Betrage, wie der zu kopierende (etwa ein passendes Stück desselben Drahtes) kommt. Man gleicht die Brücke mit dem Normalwiderstand N ab, legt dann die Wippe um und verändert den Widerstand W so lange, bis die Brücke wieder im Gleichgewicht ist. Zur Sicherheit macht man noch eine Beobachtung mit N und eine mit W .

Um das Verlängern und Verkürzen des Drahtes W bequem bewerkstelligen zu können, nimmt man seine Enden zwischen zwei

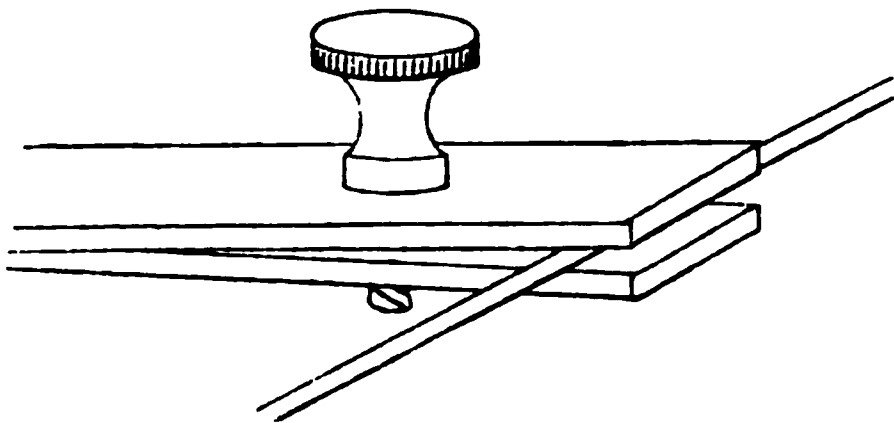


Fig. 261.

stark federnde Klammern aus Kupfer (Fig. 261), die an der Wippe angebracht sind. Nach erreichtem Ausgleich wird der Draht unmittelbar an der Klammer umgeknickt, so dass man die Länge auf einige Zehntel Millimeter genau festgelegt hat.

Zu weiterem Gebrauch sind die Widerstände an dicke Kupferdrähte, Messingklötze, oder die anderen vorhandenen Apparatenteile zu befestigen, zwischen welchen sie zur Geltung kommen sollen.

Die Befestigung geschieht entweder durch Klemmen oder Löten (s. w. u.); letzteres ist der Unveränderlichkeit wegen vorzuziehen.

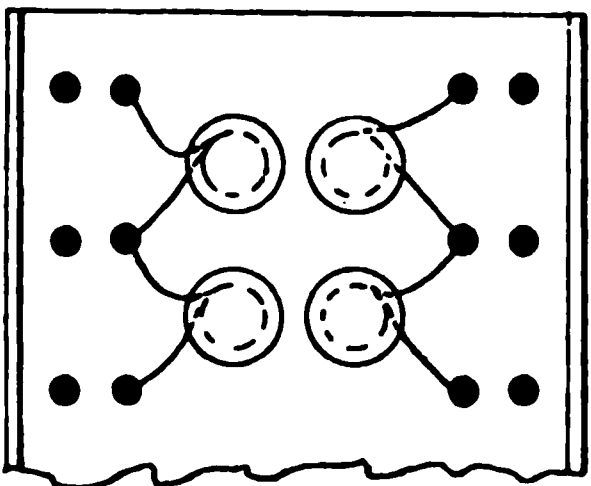
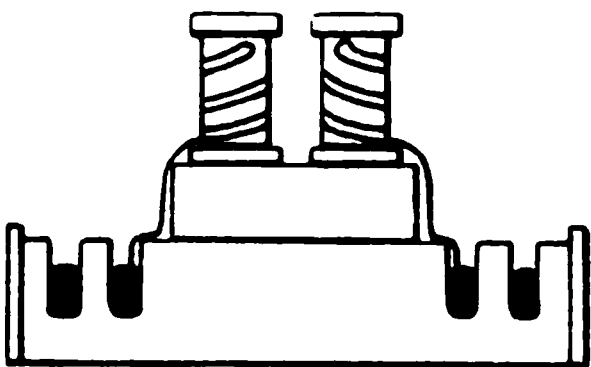


Fig. 262.

Für selbsthergestellte Verbindungen sind Quecksilberkontakte die geeignetesten. Fig. 262 zeigt das Modell eines derartigen Widerstandssatzes. Die zweite Reihe von Quecksilbernäpfen dient zur Aufnahme der herausgezogenen Kupferbügel.

Sehr grosse Widerstände (von 500 oder 1000 Ohm aufwärts) lassen sich in der obigen Weise aus verschiedenen Gründen (Selbstinduktion und Kapazität bei Wechselstrommessungen) nicht brauchbar herstellen. Sie werden entweder nach

Chaperon unifilar gewickelt (vergl. S. 399), oder bequemer nach Feussner¹⁾ durch Aufwickeln von dünnem Konstantanband auf kartendicke Glimmerblättchen, die zuvor mit Schellacklösung bestrichen sind, erhalten. Kuhns Drahtfabrik Nürnberg-Schweinau liefert Konstantanband bis zu 700 Ohm pro Meter. Derartige

¹⁾ Voits Sammlung elektrotechnischer Vorträge, I, Heft 3.

Widerstände werden u. a. von Dr. Franke - Hannover hergestellt.

Grosse Widerstände von nicht ganz abgerundetem Betrage stellt man sich nach dem Vorgang der P. T. Reichsanstalt am einfachsten durch in Glas eingebranntes Platin her. „Glanzplatin“-flüssigkeit¹⁾ wird verdünnt, und damit mittelst einer Ziehfeder ein Strich auf einer dünnen Glasplatte (weisses Objektträgerglas) gezogen. Nach dem Trocknen wird die Platte vorsichtig bis zur ganz schwachen Rotglut erhitzt, was bei nötiger Vorsicht über und in der Gebläselampe geschehen kann. An den erforderlichen Stellen werden dünne an den Enden verzinnte Drähte mit Weichlot ohne Lötwasser angelötet. Man erhält auf diese Weise mit Leichtigkeit Widerstände von 10000 Ohm auf 10 cm Länge. Grössere Widerstände erhält man durch Ziehen einer Spirale auf ein Verbrennungsröhr. Derartige Widerstände können durch vorsichtiges Kratzen (unter der Lupe) vergrössert und auf den gewünschten Betrag gebracht werden. Sie sind indes nicht ganz konstant.

Noch weniger konstant sind Graphitwiderstände, die man durch Ziehen eines Bleistiftstriches auf einer matten Glasplatte erhält. Die Enden werden galvanisch verkupfert, indem man sie unter der Kupfervitriollösung mit der Kathode berührt. Die Platten werden hierauf mit Wasser und Alkohol abgespült. An die verkupferten Stellen werden dünne Drähte angelötet. Das Justieren geschieht durch Verbreitern oder teilweises Abwischen des Striches. Zwischen- durch wird heftig abgeklopft oder mit trockener Luft abgeblasen (Lorenz). Man erhält so Widerstände bis zu mehreren Millionen Ohm

Eine andere Art Graphitwiderstände erhält man durch Einstampfen eines Gemenges von Graphit- und Gipspulver in Rinnen, die in Hartgummi oder Holz geschnitten sind.

Regulierwiderstände für stärkere Ströme kann man sich auf mannigfaltige Weise herstellen. Meist verwendet man Spiralen aus Konstantan, deren Enden an Kupferdrähte hart angelötet sind. Sie werden an Porzellanknöpfe befestigt, die auf asbestbekleidete Holzrahmen geschraubt sind. Die Kupferdrähte führen zu der Schaltvorrichtung, die meist aus einem Kurbelkontakt besteht. Die erforderliche Drahtstärke ergibt sich aus der Tatsache, dass 1 qcm Metalloberfläche bei 100° C. ca. 0.4 Watt, bei 200° ca. 1 Watt, bei 400° ca. 4 Watt dauernd an die umgebende Luft abgeben kann. Schwärzen der Oberfläche (Kienruss mit

1) Von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M.

Schellacklösung) sowie Verwendung von flachgewalztem Draht ist vorteilhaft.

Für stärkere Beanspruchung ist folgende Einrichtung recht brauchbar. Ein Metallrohr (Fig. 263) wird lückenlos mittelst etwas Wasserglas mit dünnem Asbestpapier beklebt. Die Enden werden

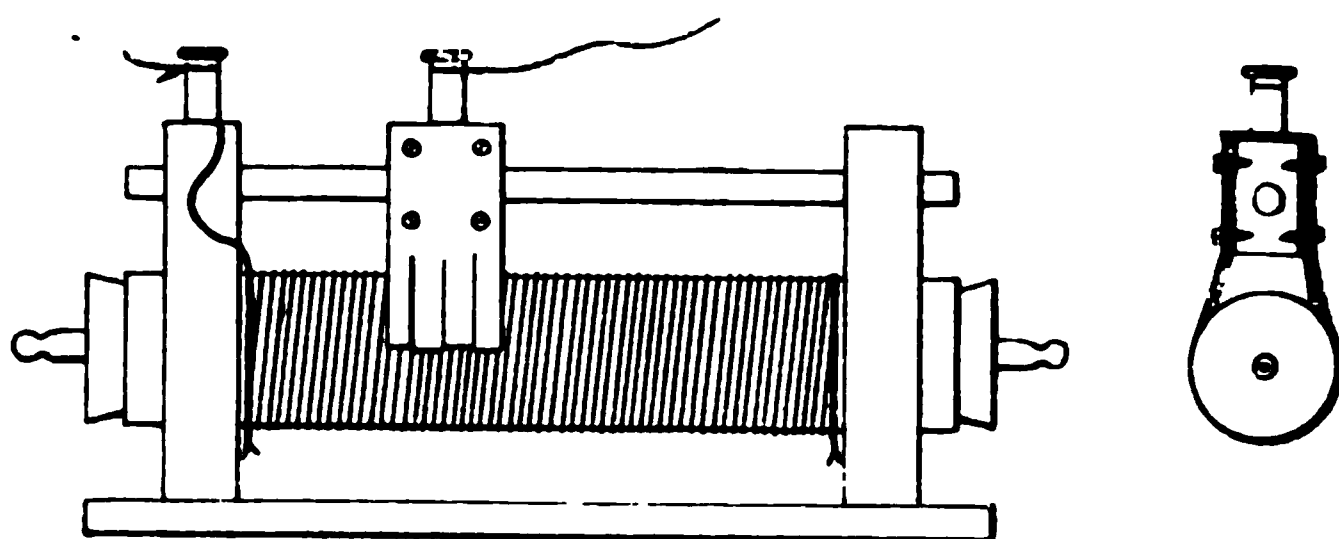


Fig. 263.

mit Ringen von dickem Kupferdraht versehen, die man zudreht, so dass sie fest sitzen. Sie dienen zur Befestigung (durch hartes Löten) der Enden der Widerstandsspirale, die in engen Windungen unter bedeutender Spannung auf das Messingrohr gewickelt wird. Das Einschalten einer variablen Anzahl Windungen geschieht durch einen Gleitkontakt, der aus mehreren Lagen dünnen Kupferblechs (Schablonenblechs) besteht. Sollen starke Ströme durch den Widerstand geschickt werden, so lässt man durch das Metallrohr Wasserleitungswasser fließen.

Die Verwendung von Glühlampen zu Widerstandszwecken ist wohlbekannt. Die Lampen werden hauptsächlich parallel geschaltet und verbrauchen pro Kerze etwa 3.5 Watt. Auf das von Heraeus-Hanau hergestellte Widerstandsmaterial Platinsilicium, sowie auf die Verwendung von elektrolytischen Widerständen (für stärkere Ströme Sodalösung zwischen Eisenelektroden) soll nur hierdurch hingewiesen werden¹⁾.

Löten. Man unterscheidet Weich- und Hartlot. Ersteres besteht aus Zinn oder einer Legierung von Zinn und Blei und schmilzt bei sehr niedriger Temperatur; es ist daher sehr bequem anzuwenden, gewährt aber nur geringe Festigkeit. Hartlot²⁾ schmilzt

¹⁾ Zeitschr. Elektrochem. 6, 43; 8, 125.

²⁾ Max Cochius, Berlin S., Ritterstr. 113, liefert Hartlote, die nach Versuchen der P. T. Reichsanstalt hergestellt sind unter der Bezeichnung Silberschlaglot (ca. 40% Cu, 50% Zn, 10% Ag).

viel schwerer, ist aber zähe und gestattet, die gelöteten Stellen zu hämmern, zu biegen und sonst zu bearbeiten.

Um mit Weichlot zu löten bedarf man eines Lötmittels. Das bequemste Lötwasser ist eine Lösung von Chlorzink. Handelt es sich um die Vereinigung kleiner Stücke, so ist es am einfachsten diese in der gewünschten gegenseitigen Lage zu befestigen, sie an der Lötstelle mit Lötwasser zu benetzen und sie unter Berührung mit einem Stückchen Lot in der Flamme so lange zu erhitzen, bis das Lot schmilzt. Man thut gut, die Stücke vorher zu verzinnen. Das Lot wird hierbei zweckmässig in Gestalt dünner Stängelchen verwendet. Es zieht sich sofort kapillar in die Fuge hinein. Man lässt erkalten, am besten unter Aufspritzen von Wasser, und reinigt die gelötete Stelle gut von den Resten des Chlorzinks.

Grössere Gegenstände, welche man nicht in der Flamme erwärmen kann, werden mit dem Kolben gelötet. Der LötKolben besteht aus einem prismatischen Kupferblock mit einer Schneide oder Spitze (für unseren Zweck wählen wir die kleinsten Formen von 5—6 cm Länge), der an einem eisernen Stabe mit hölzernem Griff befestigt ist. Man erhitzt den Kolben, bis das Lot leicht darauf schmilzt und reibt die Schneide mit etwas Lot auf einem Stück Salmiak hin und her, wodurch sie gut verzinnt wird. Die Löt-fuge wird wieder mit Lötwasser bestrichen, man nimmt mit dem Kolben einen Tropfen Lot auf, und führt ihn reibend die Löt-fuge entlang, wodurch die berührten Stellen heiss genug werden, um das Lot anzunehmen, und sich zu vereinigen.

Ist ein kleiner Gegenstand an einen grossen zu löten, z. B. der dünne Draht einer Widerstandsrolle an einen messingenen Zapfen, so bestreicht man zuerst die Stelle des grossen Gegenstandes, an welcher die Lötung erfolgen soll, mit Lötwasser und verzinnt sie mit dem Kolben. Dann wird der anzulötende Draht genau so weit mit Lötwasser bestrichen, als er angelötet werden soll und dort ebenfalls verzinnt. Bei Widerstandsdrähten (Seite 356) wird z. B. nur das umgebogene Ende verzinnt. Dann wird das verzinnte Ende des Drahtes mit einer Spur Lötwasser befeuchtet, an die verzinnte Stelle des grossen Gegenstandes gebracht und durch momentane Berührung mit dem recht heissen LötKolben festgelötet. Sind an demselben Stück wiederholte Lötungen vorzunehmen, so werden sie alle zuerst verzinnt, ehe man mit dem Anlöten der einzelnen Stücke beginnt.

Da das Zinn-Bleilot nur eine sehr geringe Scheer- und Bruchfestigkeit hat, so müssen die zu lötenden Gegenstände, wenn sie

einige Gewalt auszuhalten haben, so zu einander gepasst werden, dass die Lötungen möglichst ausgedehnt sind, und dass womöglich schon abgesehen von der Lötung ein gewisser Halt vorhanden ist. Einen Draht wird man z. B. nicht stumpf (Fig. 264 a) an einen Stab lötten, sondern entweder ihn rechtwinkelig biegen, das abgebogene

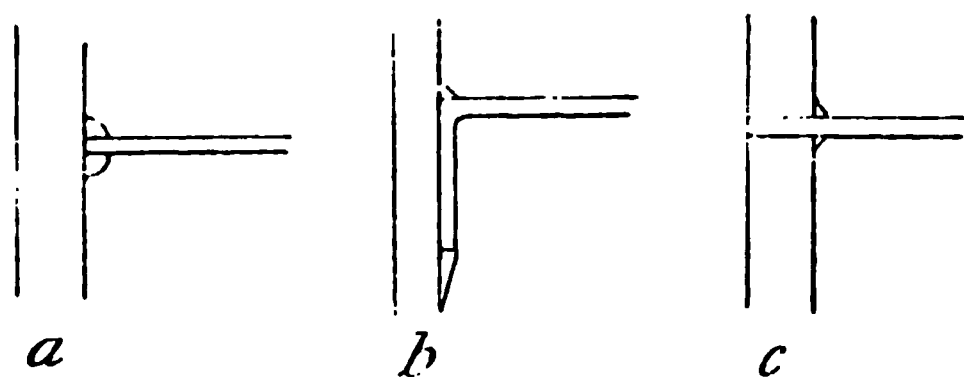


Fig. 264.

Stück flach klopfen, und dieses anlöten (Fig. 264 b), oder noch besser ein Loch vorbohren, und ihn in diesem festlöten (Fig. 264 c).

Das Löten mit Hartlot ist anzuwenden, wenn die gelötete Stelle höhere Temperatur, einige hundert

Grad, zu ertragen hat, oder wenn sie mechanisch hinlänglich widerstandsfähig sein muss, also gebogen, gehämmert oder sonst bearbeitet werden soll. Im Laboratorium benutzt man dazu am bequemsten die Gasgebläselampe, wodurch die harte Lötung bei kleinen Stücken nicht viel umständlicher wird, als die weiche.

Man fügt die zu lötenden Stellen, die gut zu einander passend bearbeitet sein müssen, zusammen und erhält sie durch Zusammenbinden mit dünnem Eisendraht oder sonst auf geeignete Weise (z. B. Drähte durch Umeinanderwickeln) in ihrer Stellung. Die Fuge wird schwach benetzt und mit entwässertem Borax bepudert. Man lagert dann, falls es sich um grössere Gegenstände handelt, das Stück auf eine grosse Holzkohle und legt noch einige Stücke Kohle darüber, um die Hitze zusammenzuhalten, thut dann einige ganz kleine Schnitzel Hartlot (S. 358) an die Fuge und richtet die Gebläseflamme auf das Stück, wobei man zunächst vermeidet, die Lotstückchen zu treffen. Sowie der Borax geschmolzen ist, werden diese hinreichend fest gehalten, dass man die Flamme auf die Fuge richten kann. Das Fliessen des Lotes giebt sich durch eine plötzliche Bewegung an der Stelle und das Aufglänzen der metallischen Oberfläche zu erkennen; man entfernt dann die Flamme und lässt erkalten.

Beim Löten hat man immer darauf zu achten, dass die Stellen, an denen das Lot fliessen soll, metallisch sauber sind. Im übrigen folgt das flüssige Lot den Gesetzen der Kapillarwirkung, zieht sich also selbstthätig in Fugen und Ritzen, falls es nur die Möglichkeit hat, das Metall zu benetzen, was eben durch das Lötmedium Chlorzink oder Borax bewirkt wird. Nach dem Löten sind die Reste

der Lotflüssigkeit sorgfältig zu entfernen. Mit Weichlot gelötete Stellen, welche mit Quecksilber in Berührung kommen können, müssen gefirnisst werden, denn das Lot wird durch etwas Quecksilber so weich, dass man es zwischen den Fingern zerdrücken kann, und alle Verbindungen werden dadurch ganz unzuverlässig.

Sechzehntes Kapitel.

Elektromotorische Kraft.

Das Cadmiumnormalelement¹⁾. Zur Herstellung genau bekannter elektromotorischer Kräfte dienen sog. Normalelemente, von denen das Cadmiumelement das zweckmässigste ist.

Die Herstellung eines Cadmiumelements geschieht folgendermassen. Man füllt in ein H-förmiges Gefäss (Fig. 265), dessen beide Schenkel mit Platinzuführungsdrähten versehen sind, einerseits reines trockenes Quecksilber, andererseits Cadmiumamalgam ein. Das Cadmiumamalgam wird durch Zusammenschmelzen in einem reinen Reagensglas von 1 Gewichtsteil käuflichem reinem Cadmium (über Prüfung und Reinigung s. w. u.) und 7—8 Gewichtsteilen reinem Quecksilber hergestellt. Das

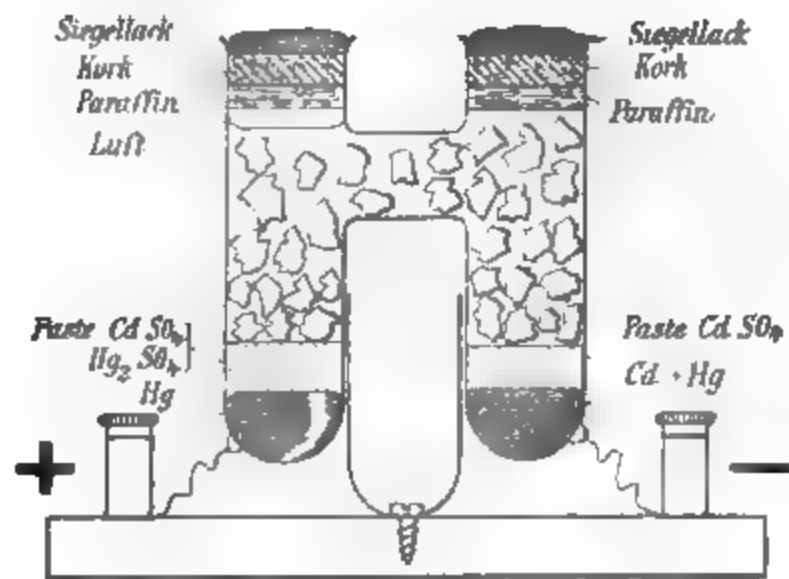


Fig. 265.

Amalgam ist bei 100° flüssig, erstarrt aber bei Zimmertemperatur zu einem Brei. Hierauf bereitet man sich eine gesättigte Cadmiumsulfatlösung durch etwa halbstündiges Verreiben von käuflichem reinem krystallisiertem Cadmiumsulfat ($\text{CdSO}_4 + \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$) mit Wasser

¹⁾ Vergl. Jäger, Normalelemente (Halle bei Knapp 1902), wo Theorie, Praxis und ausführliche Literaturzusammenstellung; ferner Jaeger und Lindeck, Zeitschr. Instrum. 21, 33 (1901), Zeitschr. physik. Chem. 35, 98 (1900).

in einer Reibschale. Erwärmen ist wegen des äusserst geringen Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit unwirksam. Zur Herstellung der gesättigten Lösung ist etwa 1 Teil Wasser auf 1 Gewichtsteil krystallisierten Salzes erforderlich.

Man lässt das ungelöste Cadmiumsulfat einigermaßen absitzen und giesst die gesättigte Lösung zu weiterem Gebrauch ab. Von dem Cadmiumsulfatbrei wird eine Portion etwa 5 mm hoch auf das Cadmiumamalgam geschichtet. Eine andere Portion wird mit Mercuriosulfat, etwas Quecksilber und der gesättigten Cadmiumsulfatlösung verrieben, worauf man absitzen lässt, die gesättigte Cadmiumsulfatlösung abgiesst, durch neue ersetzt, wieder verreibt und auf diese Weise das Mercuriosulfat von allen leichter löslichen Verunreinigungen, sowie Merkurisulfat nach Möglichkeit befreit. Mit dem Brei von Mercuriosulfat, Quecksilber und Cadmiumsulfat (der sog. Paste) wird das Quecksilber etwa 5 mm hoch bedeckt. Die beiden Schenkel und das Verbindungsrohr werden hierauf mit etwa erbsengrossen Cadmiumsulfatkrystallen und der gesättigten Cadmiumsulfatlösung angefüllt. Die beiden Schenkel werden mit Paraffin vergossen, wobei man Sorge trägt, dass ein kleines Luftbläschen erhalten bleibt, da anderenfalls in heissen Sommermonaten das Gefäss gesprengt werden kann. Man vergiesst zu diesem Zweck zunächst den einen Schenkel, bringt durch Neigen etwas Luft darunter und vergiesst erst darauf den zweiten. Auf das Paraffin kommt ein rundes Korkscheibchen und auf dieses ein Siegellackverschluss.

Das ganze Element wird, wie die Figur zeigt, auf einen Träger gesetzt, wozu auch ein passend ausgeschnittener Kork dienen kann. Die Platindrähte werden an Klemmschrauben befestigt, wobei man zu beachten hat, dass sie nicht gespannt werden, da sie anderenfalls an der Einschmelzstelle leicht abbrechen. Sicherer ist daher die Heerwagensche Befestigung (Seite 112). Bleihaltiges Einschmelzglas ist nach Möglichkeit zu vermeiden, wenigstens darf es nicht schwarz (reduziert) sein.

Die elektromotorische Kraft des Cadmiumelements beträgt

bei	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	
	1.0189	1.0189	1.0189	1.0188	1.0186	1.0184	1.0181	intern. Volt.

Zwischen 15 und 25° lässt sich die elektromotorische Kraft durch die Formel

$$1.0186 + 0.00004 (20^{\circ} - t^{\circ}) \text{ Volt}$$

darstellen.

Bei Anwendung von käuflichen „chemisch reinen“ Reagentien

betragen die durch Verunreinigungen bedingten Abweichungen vom Normalwert höchstens ± 0.2 Millivolt. Die gefährlichste Verunreinigung ist die des Cadmiums durch Zink, wodurch die E. K. zu gross ausfällt. Eine einfache Prüfungsmethode besteht nach Mylius und Funk, Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 157 (1897) darin, dass man das Cadmium in einem offenen Porzellantiegel schmilzt und die Oxydecke mittelst eines Glasstäbchens durchbricht; enthält das Cadmium mehr als 0.01% Zink, so bilden sich keine farbigen Oxydringe. Über elektrolytische Reinigung siehe daselbst. Eine mögliche Verunreinigung des Quecksilbers durch Cd-Amalgam ist streng zu vermeiden. Über Reinigung des Quecksilbers vergl. Seite 130. Im allgemeinen genügt zweimaliges Schütteln mit Merkuronitratlösung; das Destillieren oder die elektrolytische Reinigung (Wied. Ann. **48**, 209) sind meist überflüssig. Man prüft das Quecksilber, indem man seine E. K. gegen elektrolytisch auf Platin niedergeschlagenes (Seite 322) Quecksilber bestimmt. Als Elektrolyt dient mit überschüssigem Merkurosulfat geschüttelte verdünnte Schwefelsäure oder Natriumsulfatlösung. Merkurosulfat¹⁾ ist manchmal mit Merkurisulfat verunreinigt, das beim Verreiben mit Quecksilber nicht vollständig reduziert wird. Alle diese Umstände, sowie eine etwaige unvollständige Sättigung der Cadmiumsulfatlösung bedingen, dass die elektromotorische Kraft frisch zusammengestellter Elemente manchmal um 1 Millivolt zu gross ausfällt. In dem Masse, wie alle freiwilligen Vorgänge ablaufen, nähert sich die E. K. ihrem definitiven Wert, den sie meist schon nach 48 Stunden bis auf etwa 0.3 Millivolt erreicht. Das Schwarzwerden des Merkurosulfats im Lichte bedingt keine merkliche Änderung der elektromotorischen Kraft.

Für manche Zwecke ist der innere Widerstand der beschriebenen Elemente (500 bis 5000 Ω je nach der Schichtdicke der Paste und der Grösse der Krystalle) zu gross. Man lässt dann die Cadmiumsulfatkrystalle fort und wählt die beiden Pasten über dem Quecksilber und dem Amalgam nur 1 mm dick; ferner wird man den Querschnitt des Elementes zweckmässig vergrössern. Vergl. Bose, Zeitschr. Elektrochem. **6**, 457, Zeitschr. physik. Chem. **34**, 758. Soll das Element transportiert werden, so ist es zweckmässiger, an Stelle des Quecksilbers eine amalgamierte Platinelektrode zu verwenden. Auf die Pasten *a* (Fig. 266) kommt eine Schicht gereinigter, mit mehrfach gewechselter gesättigter Cadmiumsulfatlösung gewaschener Asbest- oder Glaswolle *b*, welche durch eine

¹⁾ Am besten Kahlbaumsches Präparat.

durchlochte Porzellanscheibe *c* und den Glasstab *d* festgehalten wird ¹⁾.

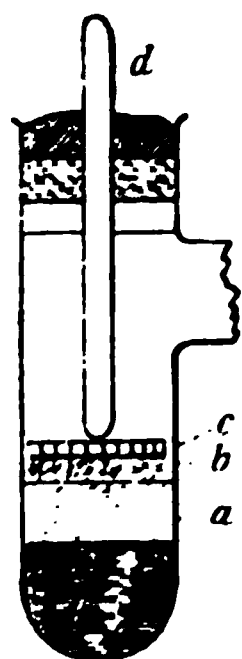


Fig. 266.

Die maximale Stromstärke, die ein Cadmiumelement dauernd ohne Änderung der elektromotorischen Kraft um mehr als 0.5 Millivolt vertragen kann, beträgt bei den durchschnittlichen Dimensionen (etwa 2 cm² Elektrodenfläche) ca. 0.1 Milliampère. Durch Kurzschluss verdorbene Elemente erholen sich allmählich. Bei Elementen mit sehr grossem inneren Widerstand schadet Kurzschluss natürlich weniger.

Andere Normalelemente ²⁾. Neben dem Cadmiumelement mit stets gesättigter Lösung ist noch unter dem Namen Weston-Element ein Element im Gebrauch, das sich vom obigen nur dadurch unterscheidet, dass das feste Cadmiumsulfat überall fehlt und die Lösung bei 4° gesättigt ist. Die E. K. derselben ist unabhängig von der Temperatur = 1.0189 Volt.

Früher ausschliesslich im Gebrauch, neuerdings durch das Cadmium- und das Weston-Element fast vollständig verdrängt, ist das Clark-Normalelement, das aus 10^{0/10} igem Zinkamalga, Zinksulfat in gesättigter Lösung, Merkurosulfat und Quecksilber besteht. Über die Herstellung siehe Jäger l. c.

Die E. K. ist $1.4328 - 0.00119 (t - 15) - 0.000007 (t - 15)^2$ int. Volt. Der Temperaturkoeffizient ist also erheblich grösser, als der des Cadmiumelements; zudem zeigt die elektromotorische Kraft ein starkes „Nachhinken“ bei Temperaturänderungen.

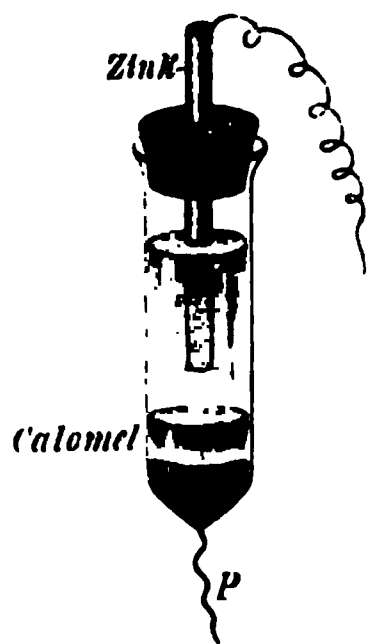


Fig. 267.

Für viele Zwecke sehr bequem sind Elemente mit einer E. K. von gerade 1 Volt. Ihre Elektroden sind gleichfalls Zink und Quecksilber; das letztere ist mit Kalomel überschichtet und mit einer konzentrierten Lösung von Zinkchlorid von 1.409 spezifischem Gewicht bedeckt; der Zinkstab ist amalgamiert. Die beistehende Figur zeigt die Anordnung. Das Zinkchlorid ist gewöhnlich basisch; man versetzt die etwas zu konzentrierte wässrige

Lösung tropfenweise so lange mit Salzsäure, bis sich die weisse Ausscheidung eben gelöst hat; auch ist es nützlich, die Lösung

¹⁾ Derartige Normalelemente können der physikalisch-technischen Reichsanstalt zur Prüfung und Beglaubigung eingesandt werden.

²⁾ Vergl. Jäger, l. c.

einige Tage mit Zinkschnitzeln stehen zu lassen, um Spuren von Kadmium, die häufig vorhanden sind, auszufällen. Man erhält auf diese Weise auf etwa 1% den Wert von einem Volt. Einige Tage nach erfolgter Zusammenstellung vergleicht man das Element mit einem Kadmiumnormalelement, und bestimmt die etwaige Abweichung. Durch Verdünnen der Zinkchloridlösung erhöht sich die elektromotorische Kraft, durch Konzentrieren verkleinert sie sich; danach kann man, wenn man will, vorhandene Abweichungen beseitigen. Der Temperaturkoeffizient ist klein, er beträgt nur + 0.00007 Volt. Die Elemente bleiben sehr lange konstant. Vergl. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 1, 403 (1887).

Endlich kann für Messungen von mittlerer Genauigkeit ein halbentladener Akkumulator (E. K. = 2.0 Volt) als Vergleichselement dienen. Über Abhängigkeit der E. K. von Säurekonzentration, Temperatur und Ladungszustand siehe Dolezalek, Wied. Ann. 65, 894 (1898); ferner derselbe, Theorie des Bleiakkumulators (Halle bei Knapp, 1901).

Messung elektromotorischer Kräfte. Direktes Verfahren. Da der Ausschlag eines Galvanometers bei gegebenem Widerstand innerhalb bestimmter Grenzen der elektromotorischen Kraft proportional ist, so kann man solche einfach aus den mit Fernrohr und Skala beobachteten Ausschlägen bestimmen, wenn man unmittelbar vor- oder nachher den durch ein Normalelement bewirkten bestimmt. Um etwaige Verschiedenheiten in den Widerständen unschädlich zu machen, ferner um die E. K. der Elemente durch die Stromentnahme möglichst wenig zu ändern, wird in den Stromkreis ein sehr grosser Widerstand eingeschaltet. Man nimmt daher ein möglichst empfindliches Galvanometer und schaltet so viel Widerstand ein, bis der Ausschlag eine passende Grösse erlangt. Die hierzu erforderlichen grossen Widerstände, die um ein Megohm (10^6 Ohm) herum liegen, stellt man sich nach Seite 357 her.

Kann man den Widerstand der zu messenden Kette nicht vernachlässigen, so schaltet man sie gleichzeitig mit dem Normalelement ein, und zwar einmal hintereinander, das zweite Mal gegen- einander. Ist π die zu messende E. K., π_0 die des Normalelements, und sind a und b die beiden Ausschläge, so ist $a : b = (\pi + \pi_0) : (\pi - \pi_0)$ und daher

$$\pi = \pi_0 \frac{a + b}{a - b}$$

Ein anderes Verfahren, welches von Widerständen ganz

unabhängig ist, besteht darin, dass man einen Kondensator mit der zu messenden elektromotorischen Kraft verbindet, und ihn dann durch das Galvanometer entladet. Man liest den ersten Ausschlag des möglichst ungedämpften Galvanometers ab, da man es hier nicht mit dauerndem Strom, sondern mit einmaliger Entladung zu thun hat. Die Abtrennung des Kondensators von der Kette und seine Verbindung mit dem Galvanometer muss möglichst schnell geschehen; auch soll das Galvanometer nur einen Augenblick angeschlossen sein, damit der Einfluss des Rückstandes vermieden wird. Auch diese Methode verlangt ein empfindliches nicht zu rasch schwingendes Galvanometer. Näheres z. B. Kohlrausch, Praktische Physik, 9. Aufl., Seite 452.

Gleichfalls unabhängig von Widerständen sind die Messungen von Potentialen mit Hilfe elektrostatischer Elektrometer, z. B. des Seite 332 beschriebenen Quadrantelektrometers. Man verfährt so, dass man den Ausschlag, welchen ein Normalelement giebt, mit dem der zu untersuchenden Kette vergleicht, nachdem man sich der Proportionalität zwischen elektromotorischer Kraft und Ausschlag versichert hat.

Das Kapillarelektrometer eignet sich zu diesem Zweck weniger, weil die Proportionalität zwischen Ausschlag und elektromotorischer Kraft nur innerhalb sehr enger Grenzen besteht. Die sehr grosse Kapazität ist meist nicht störend, dagegen ist zu beachten, dass es zu seiner Bethätigung eines dauernden Stroms bedarf, der allerdings bei genügend enger Kapillare äusserst klein ist, meist kleiner als beim Galvanometer, jedoch keineswegs unmessbar klein, wie bei gut isolierten elektrostatischen Elektrometern. Es steht also in dieser Hinsicht zwischen dem Quadrantelektrometer und dem Galvanometer.

Bei dieser Gelegenheit mag darauf hingewiesen werden, dass die Stromentnahme eine sehr wichtige Rolle bei der Messung elektromotorischer Kräfte spielt. Geringe Mengen elektromotorisch wirksamer Verunreinigungen werden bei Stromentnahme relativ rasch verbraucht werden, dagegen ihren vollen Einfluss ausüben, wenn der dauernde Stromverbrauch verschwindend gering ist. Man kann also an demselben Element, je nach dem Stromverbrauch ganz verschiedene elektromotorische Kräfte messen. Die Verhältnisse liegen also hier ganz analog dem Verhalten flüchtiger Verunreinigungen bei der statischen und dynamischen Dampfdruckmessung Seite 1721. Auch für die Wahl der einen oder anderen Messmethode sind dieselben Gesichtspunkte massgebend. Je geringer die Menge der

Stoffe, deren elektromotorisches Verhalten geprüft werden soll, ist, je leichter sich die E. K. durch Stromentnahme ändert, um so geringer muss die Stromentnahme sein. Umgekehrt wird man für passenden Stromverbrauch sorgen, wenn der Einfluss von elektromotorisch wirksamen Verunreinigungen eliminiert werden soll. Das allgemeinste Instrument wäre mithin ein Quadrantelektrometer mit variablem Nebenschluss.

Messung elektromotorischer Kräfte nach dem Kompensationsverfahren. Sehr viel zweckmässiger als die oben beschriebenen Verfahren sind die, welche die Messung der elektromotorischen Kraft auf eine solche des Widerstandes zurückführen. Das Prinzip dieser Methoden ist von Poggendorff in seiner Kompensationsmethode gegeben und von Du Bois-Reymond vervollkommen worden. Man setzt der zu messenden elektromotorischen Kraft eine messbar veränderliche Potentialdifferenz entgegen und verändert diese so lange, bis beide sich aufheben. Die Kompen-

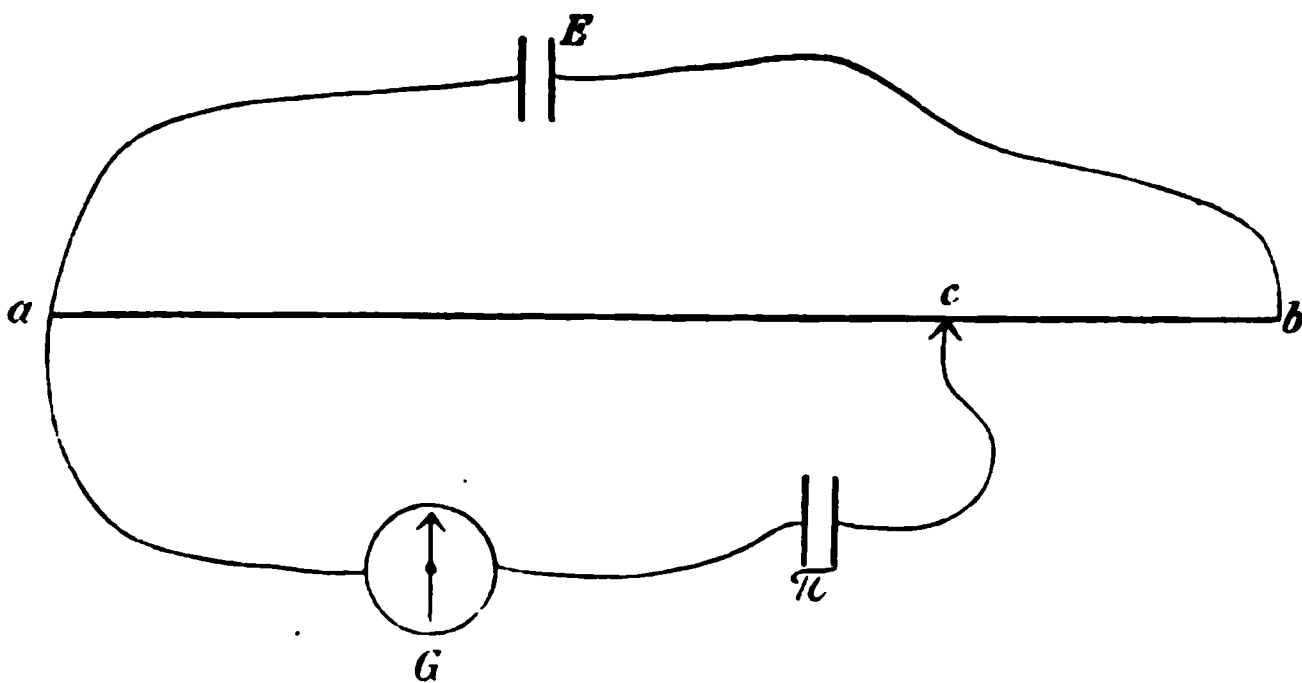


Fig. 268.

sation kann an einem eingeschalteten Galvanometer oder Elektrometer erkannt werden, die also hier nur als Galvanoskop resp. Elektroskop dienen.

Das Schema der Anordnung ist in Fig. 268 gegeben. E ist eine konstante Kette, deren elektromotorische Kraft grösser als die zu messende sein muss; sie ist durch den Widerstand $a b$ geschlossen. Die zu messende Kette π ist durch ein Galvanometer oder Elektrometer mit a verbunden; ein beweglicher Kontakt c wird so lange an dem Widerstande $a b$ bewegt, bis das Messinstrument Null zeigt. Eine Wiederholung dieser Bestimmung mit dem Normalelement ergibt den gewünschten Wert, indem sich π zu der elektromotorischen Kraft π_0 des Normalelements verhält wie die Widerstände

ac und ac_0 , bei welchen beide Ketten kompensiert waren. Das Verfahren beruht darauf, dass das Potential von dem bei a angenommenen Nullwert nach b ansteigt, und zwar proportional dem Bruchteil ac des gesamten Widerstandes; man findet daher, wenn $E < \pi$ ist, stets irgendwo zwischen a und b einen Potentialwert, welcher gleich π ist, vorausgesetzt, dass die gleichnamigen Pole von π und E miteinander verbunden sind.

Der Widerstand ab muss so gewählt sein, dass das Primärelement E seine E. K. durch den dauernden Strom nicht wesentlich ändert. Bei Verwendung eines Akkumulators von etwa 10 Ampèrestunden Kapazität aufwärts (oder zweier hintereinander geschalteter grösserer Kupronelemente) genügt ein Widerstand von 10 bis 20 Ohm, den man z. B. durch einen meterlangen Messdraht aus 0.15 bis 0.1 mm dickem Platiniridiumdraht erhält.

Da man Millimeter direkt ablesen, Zehntel schätzen kann, so kann man bei Verwendung eines Akkumulators (E. K. = 2 V.) 2 Millivolt direkt ablesen, 0.2 Millivolt schätzen, vorausgesetzt, dass das Instrument G genügend empfindlich ist. Diese Genauigkeit genügt in den meisten Fällen. Ist eine grössere Genauigkeit erwünscht (z. B. bei elektrischen Temperaturmessungen), so bedient man sich des verlängerten Messdrahtes (Seite 347), dessen Widerstand man nach Seite 348 zweckmässig auf eine runde Anzahl Ohm gebracht hat.

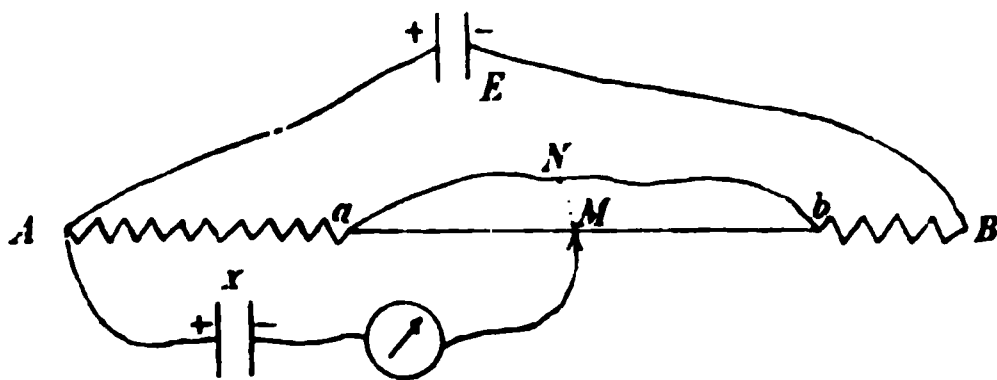


Fig. 269.

Dass auch in diesem Fall die Einstellung den richtigen Bruchteil der gesamten E. K. ergibt, ist aus Fig. 269 ersichtlich. Wenn M die Stellung des Kontaktes auf dem Messdraht aMb ist, bei welcher im Zweige AxM kein Strom

fliesst, dann kann die Verbindung AxM unterbrochen werden, ohne dass die Stromverteilung in aMb und aNb eine Änderung erleidet.

Zwischen der Stelle N des Nebenschlusses für die $\frac{aN}{aM} = \frac{bN}{bM}$ und der Stelle M des Messdrahtes herrscht aber keine Potentialdifferenz, wir können uns also M und N durch einen Draht verbunden denken, ohne dass die Stromlosigkeit in AxM gestört wird.

Auch der abgekürzte Messdraht (Seite 347) lässt sich zu Potentialmessungen verwenden. Da 60 cm von 100 cm Draht

ausgespannt sind, so kann man mit einem Akkumulator direkt bis zu 1.2 Volt abzweigen und messen. Hat man eine grössere E. K. zu messen, z. B. 1.4 V., so schaltet man ein Normalkadmiumelement dagegen und misst die Differenz von ca. 0.4 Volt.

Es ist zu beachten, dass die E. K. eines Akkumulators, der längere Zeit offen gestanden hat, in der ersten Zeit nach Stromschluss etwas sinkt, um dann relativ konstant zu bleiben. Man beginnt daher die Messungen erst etwa 10 Minuten nach Schliessen des primären Stromes und lässt während einer Versuchsreihe den Primärstrom dauernd geschlossen. In jedem Fall sucht man von Zeit zu Zeit — am besten vor und nach jeder Messung — die Stellung des Kontaktes, welche dem Normalelement entspricht.

Bei Verwendung von weniger konstanten Primärelementen, z. B. von Leclanchés, muss der Widerstand entsprechend grösser gewählt werden. Konstantanband kann bis zu 600 Ohm pro Meter hergestellt werden, ist aber dann sehr zer-reisslich.

Man verwendet in solchen Fällen bequemer dekadische Widerstandssätze von insgesamt 1000 Ohm Widerstand. In Fig. 270 sind zwischen den Kontakten der linken Seite je 10 Ohm, zwischen den Kontakten der rechten Seite je 100 Ohm eingeschaltet. Die Kontakte brauchen nicht absolut widerstandsfrei zu sein, da durch sie bei der definitiven Messung kein Strom fliesst, können also durch federnde Messinghülsen, die auf konische Messingstifte passen, hergestellt sein. In der Figur bestehen zwischen a und b $\frac{510}{1000}$ der Potentialdifferenz, die zwischen den Endklemmen vorhanden ist. Wie ersichtlich, kann man nur in Sprüngen

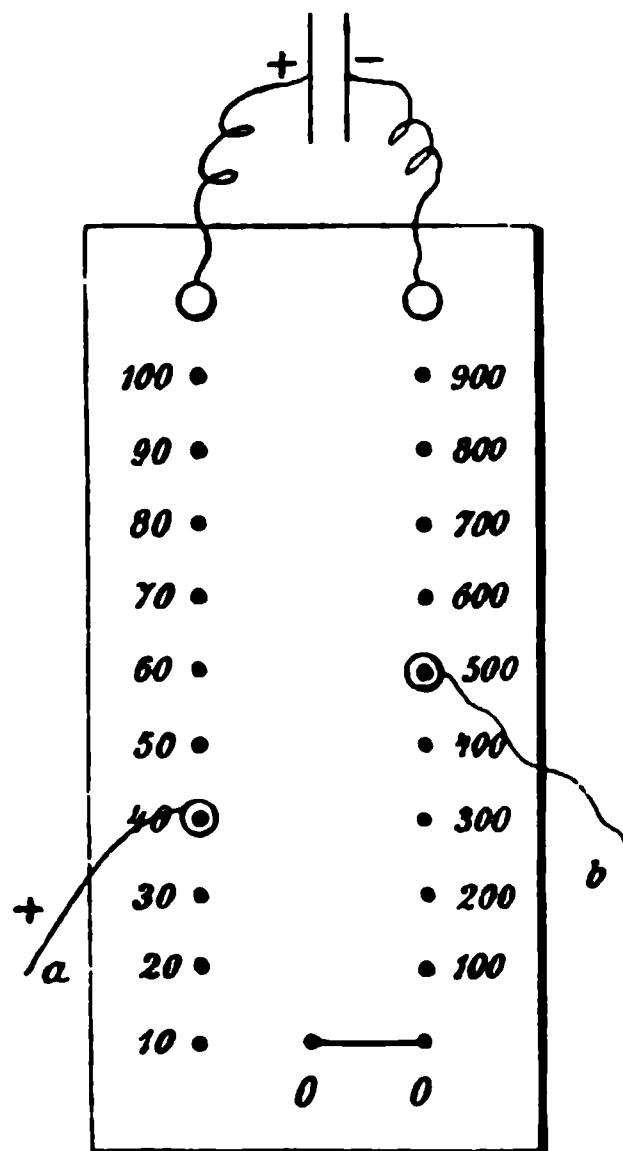


Fig. 270.

von $\frac{1}{1000}$ dieser Potentialdifferenz fortschreiten. Die Tausendstel müssen daher ähnlich wie bei der Wage geschätzt werden, indem man den 10er Stöpsel auf zwei benachbarte Kontakte setzt, zwischen denen sich der richtige Wert befindet, und aus den Ausschlägen des Galvanometers oder Elektrometers (nach beiden Seiten) den richtigen Wert interpoliert.

Direkt erhält man die Tausendstel in der Anordnung von Richards (Fig. 271). Links sind 9×100 Ohm (AB), rechts 11×10 Ohm (CD). Parallel zu 2×10 Ohm der rechten Seite sind 10×2 Ohm (EF) geschaltet, sodass der Gesamtwiderstand 1000 Ohm beträgt. Beim Verschieben des Stöpsels K um einen

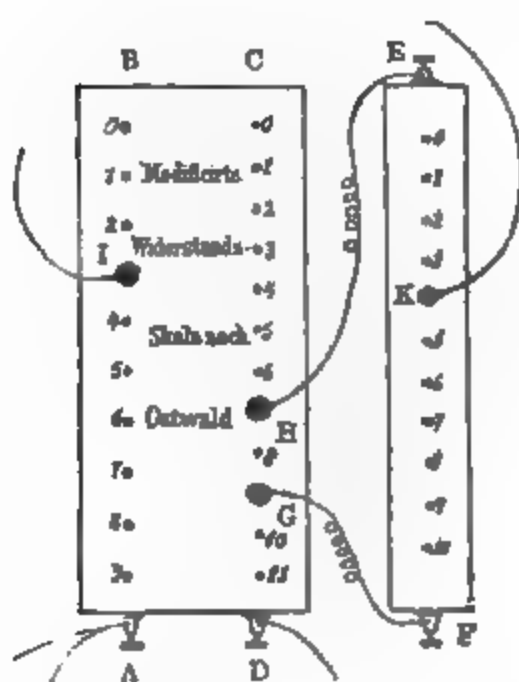


Fig. 271.

Kontakt ändert sich die abgezweigte Potentialdifferenz um $\frac{1}{1000}$ des Wertes, der zwischen den Endklemmen AD herrscht. In Fig. 271 sind also 0.374 der gesamten Potentialdifferenz eingeschaltet. Nach demselben Prinzip können auch Vorrichtungen hergestellt werden, die direkt die Zehntausendstel abzulesen gestatten. Die Kontaktstellen G und H , durch die ein dauernder Strom fließt, müssen natürlich widerstandsfrei sein, die Kontaktstellen I und K brauchen es wiederum nicht zu sein.

Mit etwas grösseren Mitteln erreicht man ähnliches, wenn man zwei übereinstimmende Widerstandssätze R_1 und R_2 nebeneinander schaltet, und durch sie den Strom des Arbeitselements schliesst. Hat man zunächst aus R_2 alle Stöpsel entfernt, und in R_1 alle eingesetzt, so wird das ganze Potentialgefälle in R_2 liegen, und gegen π

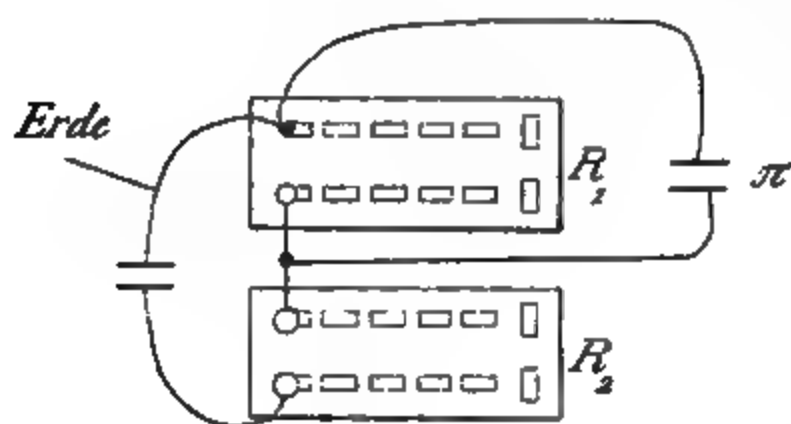


Fig. 272.

die Potentialdifferenz Null geschaltet sein. Entfernt man nun aus R_2 Stöpsel und setzt sie auf die entsprechenden Stellen in R_1 , so verhält sich die gegen π geschaltete Potentialdifferenz zu der Gesamtpotentialdifferenz wie der in R_1 eingeschaltete Widerstand zu dem Ge-

samtwiderstand, und man kann innerhalb der Abstufungen des Widerstandssatzes jeden Bruchteil von R_2 nach R_1 verlegen. Es ist dasselbe Prinzip, wie bei dem ausgespannten Draht mit Schleifkontakt, welches erfordert, dass der gesamte Widerstand des Stromkreises konstant ist.

Auf ähnlichen Einrichtungen, wie sie den Fig. 271 und 272 dargestellten Apparaten zu Grunde liegen, beruhen die sogenannten „Kompensationsapparate“ von Raps resp. Feussner.

Als „Nullinstrument“ ist für die weitaus meisten Zwecke das Kapillarelektrometer sehr geeignet. Um während des ersten orientierenden Aufsuchens der richtigen Kontaktstelle das Kapillarelektrometer nicht zu verderben (Seite 334) und das zu messende Element nicht zu polarisieren, wird der Elektrometerschlüssel zunächst immer nur momentan niedergedrückt.

Obgleich es in der richtigen Stellung des Kontaktes einerlei ist, in welcher Richtung das Kapillarelektrometer in den Kreis eingeschaltet ist, so bieten doch, während des Aufsuchens der Nullstellung, die in Fig. 273 gezeichneten Schaltungen, bei denen der negative Pol des zu messenden Elementes mit dem kapillaren Quecksilber verbunden ist, gewisse Vorteile.

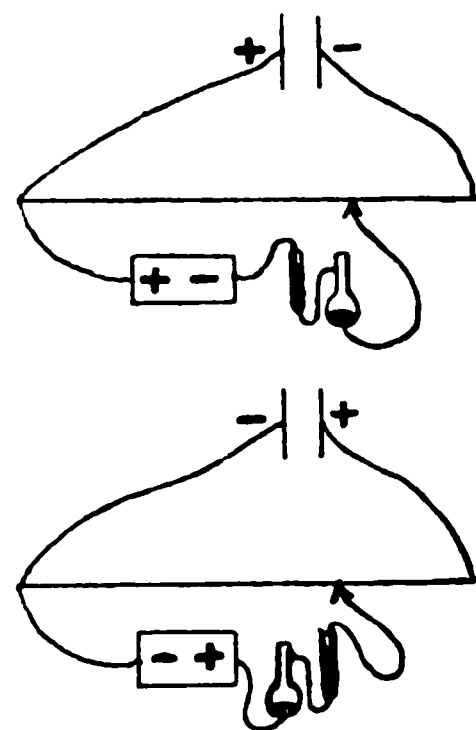


Fig. 273.

Ist die zu messende E. K. sehr klein und ist man zudem über das Vorzeichen im Unsicheren, so schaltet man sie zusammen mit dem Cadmiumnormalelement in den Stromkreis (Fig. 274) und zieht nachher die E. K. des Cadmiumelements (mit richtigem Vorzeichen) ab. Zur Kontrolle kann man derartige kleine E. K. einmal gegen das Cadmiumelement, einmal gleichgerichtet mit demselben verbinden. Die Einstellungen liegen dann symmetrisch zu beiden Seiten der Einstellung, welche das Cadmiumelement allein ergibt.

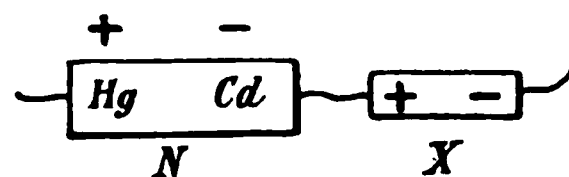


Fig. 274.

Um das Normalelement abwechselnd mit dem zu messenden Element einschalten, ferner das zu messende Element mit dem Normalelement in mannigfacher Weise kombinieren zu können, dienen zweckmässig kleine Schaltvorrichtungen aus Quecksilberkontakten. In Fig. 275 bedeutet *S* diese Schaltvorrichtung, bestehend aus einem Paraffin- oder Holzbrettchen mit drei Quecksilbernäpfen 1, 2 u. 3; *a* *f* sind amalgamierte Nadeln oder Kupferbügel nach Seite 321; *M* der Messdraht mit Akkumulator *A*, *K* das Kapillarelektrometer mit dem Taster *T* (Seite 336, Fig. 232); *N* das Normalelement, *X* das zu messende Element.

Im allgemeinen werden die Zuleitungsdrähte im Elektrometerzweige im Interesse der Beweglichkeit sehr dünn zu nehmen sein. Ihr Widerstand kommt gegenüber dem Widerstand des Kapillarelektrometers und dem der zu messenden Zelle meist nicht in Betracht. Hat dagegen die zu messende Zelle einen sehr grossen Widerstand (mehrere tausend Ohm), so wird das Kapillarelektrometer träge und wegen etwaiger Nebenschlüsse (bedingt durch Isolationsfehler) auch unempfindlicher. Man muss in solchen Fällen für möglichst gute

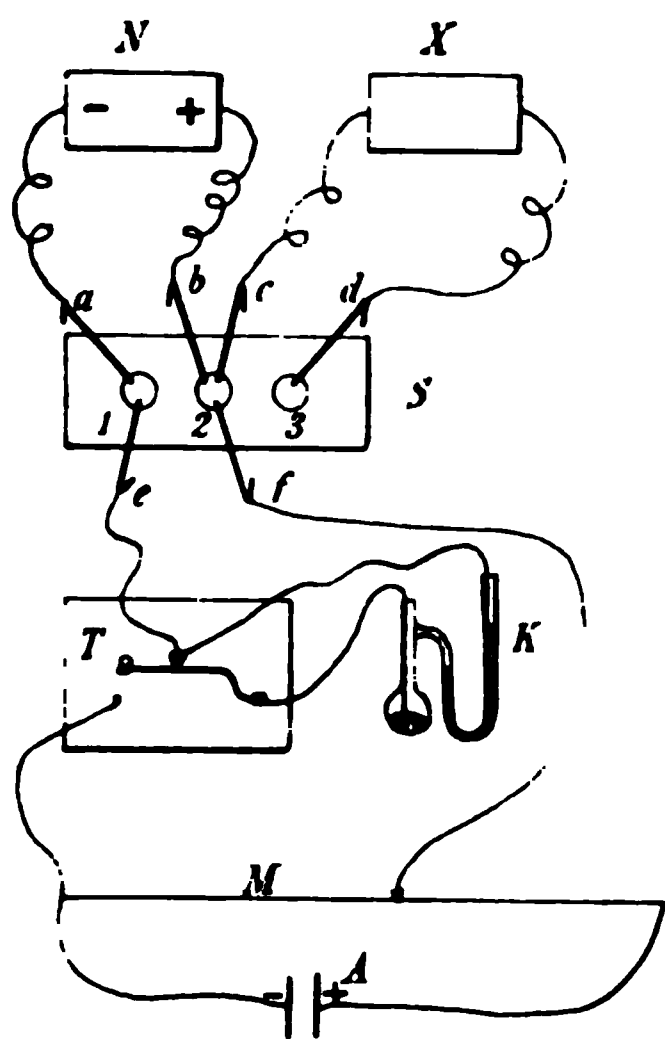


Fig. 275.

Isolation sorgen und verfährt so, dass man das Elektrometer längere Zeit in den Stromkreis eingeschlossen hält und dann plötzlich in sich schliesst; das Aufzucken des Quecksilbers ist hierbei besser zu beobachten als beim Einschalten in den Stromkreis.

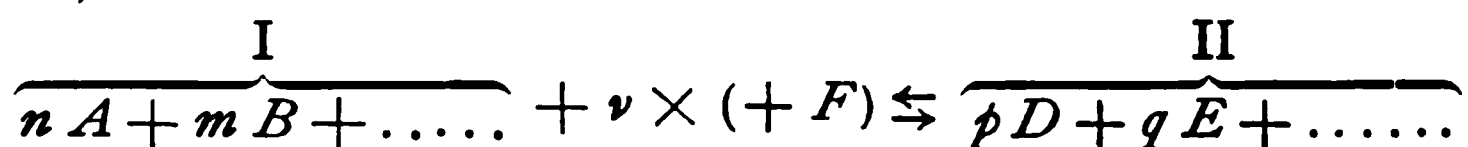
Ein empfindlicheres Nullinstrument ist im allgemeinen das Spiegelgalvanometer. Um das Galvanometer nicht zu verderben und hauptsächlich um die zu messende Zelle nicht zu polarisieren, schaltet man während des Suchens der Nullstellung einen grossen Widerstand vor, den man in der Masse verkleinert, als man sich der richtigen Stellung nähert.

Manche Zellen und Elektroden sind je nach der Stromrichtung verschieden polarisierbar. Man erkennt dies daran, dass man eine verschiedene Einstellung des Kontaktes erhält, je nachdem man die Nulllage von links oder von rechts kommend erreicht. Näheres siehe weiter unten.

Allgemeines über Potentialunterschiede. Die Potentialunterschiede elektromotorisch wirksamer Kombinationen setzen sich additiv aus so viel voneinander unabhängigen Gliedern zusammen, als Berührungsstellen verschiedener Stoffe vorhanden sind. Von solchen Potentialunterschieden sind die zwischen verschiedenen Metallen bei konstanter Temperatur in Summa gleich Null. Zwischen Lösungen sind sie grösser, doch lassen sie sich durch verschiedene Mittel in engen Grenzen halten (s. w. u.). Die grössten Potentialunterschiede finden sich an der Grenze von Metallen und Elektrolyten.

Die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einem Elektrolyt hängt von dem Vorgange ab, der sich an der Elektrode beim Durchtritt von Strom abspielen würde. Dieser Vorgang besteht je nach der Stromrichtung aus einer Oxydation oder einer Reduktion. Die Elektrode, an welcher der positive Strom in den Elektrolyten tritt (bei stromliefernden Elementen der negative Pol), die sich oxydiert, oder an der ein Oxydationsvorgang stattfindet, heisst die Anode, die andere Kathode.

Jeder durch den Strom bewirkte resp. jeder stromliefernde Vorgang an einer Elektrode kann durch eine Gleichung von der Gestalt ¹⁾



dargestellt werden. Hier bedeuten $n, m \dots$ die Molekularkoeffizienten der Stoffe $A, B \dots$, welche durch Aufnahme von $\nu \cdot 96540$ Coulombs positiver (oder durch Abgabe derselben Menge negativer) Elektrizität in die Stoffe $D, E \dots$ mit den Molekularkoeffizienten $p, q \dots$ übergehen. Umgekehrt kann das System II durch Aufnahme derselben Menge negativer (oder durch Abgabe positiver) Elektrizität in das System I übergehen. Das System I ist die niedrigere Oxydations- und die höhere Reduktionsstufe im Vergleich zu dem System II. Der obere Pfeil entspricht mithin einem Kathoden-, der untere einem Anodenvorgang. Beispiele vergl. Haber, Zeitschr. Elektrochem. 7, 1043 (1901).

Für den Betrag der E. K. sind die Konzentrationen derjenigen Stoffe massgebend, deren Menge durch den Stromdurchgang zu- oder abnimmt. Man erhält daher definierte elektromotorische Kräfte nur dann, wenn die Konzentrationen der massgebenden Stoffe ebenfalls definiert sind.

Die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration wird durch die Formel dargestellt

$$\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = \pi_0 + \frac{0.000198 \cdot T}{\nu} \log \frac{C_A^n \cdot C_B^m \dots}{C_D^p \cdot C_E^q \dots} \text{ Volt,}$$

wo $\pi_{\text{Elektrode}}$ das Potential der Elektrode, $\pi_{\text{Elektrolyt}}$ das Potential des Elektrolyten, π_0 den Wert (mit richtigem Vorzeichen) von $\pi_{\text{Elektrode}}$ —

¹⁾ Unter F ist hier die Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs verstanden (vergl. Seite 316).

$\pi_{\text{Elektrolyt}}$ für den Fall bedeutet, dass sämtliche gelösten Stoffe in der Konzentration 1 vorhanden sind; ferner bedeutet T die absolute Temperatur, $C_A, C_B \dots$ die Konzentrationen der Stoffe $A, B \dots$.

Kürzer kann die Formel folgendermassen geschrieben werden:

$$\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = \pi_0 + \frac{0.000198 \cdot T}{\nu} [\sum \alpha \log C_{h.o.} - \sum \beta \log C_{n.o.}] \text{ Volt,}$$

worin α die Molekularkoeffizienten der Stoffe der höheren Oxydationsstufe, deren Konzentration durch $C_{h.o.}$ ausgedrückt sind, β und $C_{n.o.}$ dieselben Grössen der niedrigeren Oxydationsstufe bedeuten. Näheres siehe Haber l. c.

Man merke sich die qualitative Regel: Eine Elektrode wird reduzierender (unedler, zinkischer), wenn die höhere Oxydationsstufe verdünnt, die niedrigere konzentriert wird; sie wird oxydierender (edler), wenn die höhere Oxydationsstufe konzentriert, die niedrigere verdünnt wird.

Wegen der logarithmischen Abhängigkeit hat die Konzentration bei angenäherten Messungen nur einen sehr geringen Einfluss auf die E. K. So z. B. braucht eine Zinkionlösung nur auf 8% genau zu sein, wenn die E. K. an einer Zinkelektrode, die in diese Lösung taucht, auf 1 Millivolt definiert sein soll.

Für den Betrag der E. K. kommen die Konzentrationen nur derjenigen Stoffe in Betracht, welche umkehrbar durch den Strom entstehen oder verschwinden. Häufig setzen sich die primär entstandenen Stoffe freiwillig nicht umkehrbar zu anderen um; die Konzentration dieser letzteren hat dann keinen wesentlichen Einfluss auf die E. K. Beispiele sind Sulfate, die bei der elektrolytischen Oxydation von Sulfiten, ferner Chromsalze, die durch Reduktion von Chromaten entstehen, aber keinen merklichen Einfluss auf die E. K. ausüben. Viele Elektroden zeigen dementsprechend, je nach der Stromrichtung eine verschiedene E. K. Sehr wesentlich ist hierbei die Stromdichte: je geringer diese ist, um so ähnlicher werden beide entgegengesetzten Vorgänge, um so „umkehrbarer“ wird die Elektrode. Zu einer guten Definition der E. K. ist stets erforderlich, dass der Elektrodenvorgang bei den zur Messung verwendeten Stromdichten umkehrbar ist. In Bezug auf den Grad der Umkehrbarkeit zeigen verschiedene Elektroden die grössten Unterschiede.

Eine fernere, für die Messung wichtige Eigenschaft der Elektroden ist ihre Polarisierbarkeit, d. h. die Veränderlichkeit der E. K.

durch den Strom, infolge der Konzentrationsänderung der massgebenden Stoffe in unmittelbarer Nähe der Elektrode. Die Polarisierbarkeit ist umso kleiner, je grösser die Konzentration der massgebenden Stoffe ist, je geringer die Stromdichte, je besser die Vermischung und je grösser die sog. elektrolytische Reaktionsgeschwindigkeit ist.

Ob die Elektrode bei den verwendeten Messströmen als umkehrbar und unpolarisierbar angesehen werden kann, erkennt man u. a. daran, dass bei der Messung der E. K. nach der Kompensationsmethode die Nullstellung des Kontaktes unabhängig davon ist, ob man sie von links oder von rechts kommend erreicht.

Die Polarisierbarkeit und Umkehrbarkeit spielt auch bei Null-Methoden, wo die Zelle im „stromlosen“ Zustand gemessen wird, eine Rolle, denn hier kommt, abgesehen von den unvermeidlichen Nebenschlüssen, noch der Umstand in Betracht, dass die Nullstellung dem Wesen nach nie vollständig sein kann und dass ihrer Auffindung probeweise Einstellungen vorausgehen, bei denen durch die zu messende Zelle Strom geht.

Wenn an der Elektrode mehrere Oxydationsmittel resp. Reduktionsmittel vorhanden sind, die mit einander nicht im Gleichgewicht sind, wenn die an der Elektrode vorhandenen Stoffe untereinander resp. mit dem Elektrodenmaterial reagieren können¹⁾, so ist die E. K. durch den numerisch vorwiegenden Elektrodenvorgang bedingt. Welcher von den möglichen Vorgängen vorwiegt, hängt von den Reaktionsgeschwindigkeiten, also von den Konzentrationen, den Vermischungsbedingungen, der Temperatur, den Entladungsgeschwindigkeiten, dem Elektrodenmaterial, der Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode und der Stromdichte ab. So z. B. zeigt eine amalgamierte Zinkelektrode in Chromsäure das elektromotorische Verhalten des Zinks, während eine Chromelektrode in Chromsäure sich wie ein edles Metall verhält, trotzdem in beiden Fällen sicher kein Gleichgewicht vorhanden ist; Kupfer in Kupferchloridlösung verhält sich so, als ob man es in eine Kupferchlorürlösung tauchen würde; ein Gemenge von Jod und phosphoriger Säure (die aufeinander reagieren) verhält sich elektromotorisch wie Jod.

In derartigen Fällen erhält man eine mit der Zeit veränderliche

¹⁾ Besteht dagegen an der Elektrode chemisches Gleichgewicht, so stehen die verschiedenen Oxydations- und Reduktionsmittel auch im elektromotorischen Gleichgewicht. Vergl. Luther, Zeitschr. physik. Chem. 36, 397 (1901), Fredenhagen, Zeitschr. anorg. Chem. 29, 396 (1902).

E. K. und man muss von Fall zu Fall überlegen, welcher Wert dem Vorgange entspricht, den man messen will. Vergl. auch Seite 366.

Die vorstehenden Überlegungen müssen bei jeder Messung einer E. K. in Betracht gezogen werden, wenn aus der Messung irgend welche weitere Schlüsse gezogen werden sollen.

Metallelektroden¹⁾. Am besten definiert sind elektromotorische Kräfte, welche der Reaktion $\text{Metall} + \nu F \rightleftharpoons \text{Metallion}$ entsprechen. Das Elektrodenmaterial beteiligt sich in diesem Fall an der Reaktion, und es muss daher für eine gut definierte Oberfläche gesorgt werden. Im allgemeinen geben elektrolytisch niedergeschlagene Metalle übereinstimmende Resultate, doch ist ihr elektromotorisches Verhalten häufig einigermassen abhängig von der Art der Herstellung des Niederschlages, insbesondere kann zu hohe Stromdichte beim Niederschlagen zu Abweichungen Veranlassung geben; ferner macht es häufig einen Unterschied, ob die Metalle auf Platin oder auf dasselbe Metall niedergeschlagen werden.

Durch Vergrößerung der Oberfläche wird die Polarisierbarkeit verringert, die Konstanz vergrößert. Nach Richards und Lewis, Zeitschr. physik. Chem. 28, 8 (1899) ist es daher vorteilhaft, die Metallelektrode (oder eine Platinelektrode) mit dem Pulver desselben Metalls zu umgeben.

Metalle, die unedler als Quecksilber sind, wendet man vorteilhaft in Gestalt von Amalgamen an. Gesättigte Lösungen der Metalle in Quecksilber geben die gleiche E. K. wie das reine Metall; in diesem Fall erhält man definierte E. M. K. schon durch einfaches Amalgamieren des Metalls. Auch verdünnte Amalgame nähern sich in ihrem Verhalten den reinen Metallen, doch ist das elektromotorische Verhalten von der Konzentration der Amalgame abhängig²⁾. Amalgame kann man entweder direkt durch Auflösen des Metalls in Quecksilber herstellen, oder auch, und das ist in vielen Fällen bequemer, durch Elektrolyse, indem man durch eine Lösung, die das fragliche Metall als Salz enthält, einen Strom mittelst einer Kathode von Quecksilber und einer Anode von Platindraht leitet. Aus Messungen der Stärke und Dauer dieses Stromes kann man die Menge des ausgeschiedenen Metalles nach dem Faradayschen Gesetz berechnen.

¹⁾ Neumann, Zeitschr. physik. Chem. 14, 207 (1894).

²⁾ Vergl. Meyer, Zeitschr. physik. Chem. 7, 477 (1891), Lindeck, Wied. Ann. 35, 315 (1888), Jäger, daselbst 65, 106 (1898); Richards und Lewis, l. c.

Als Elektrolyt dient bei Metallelektroden eine Lösung, welche das Metallion in bestimmter Konzentration enthält, da nach Seite 373 die E. K. nur in diesem Fall definiert ist. Je zwei derartige „Halbelemente“ werden durch einen geeigneten Elektrolyten, meist konzentrierte Chlorkaliumlösung (s. w. u.), zu einem Element verbunden, dessen E. K. gemessen werden kann. Fig. 276 zeigt den Aufbau eines Elements aus zwei „Halbelementen“. Die in der Figur abgebildete Gestalt der Gefäße hat sich im hiesigen Laboratorium gut bewährt, da

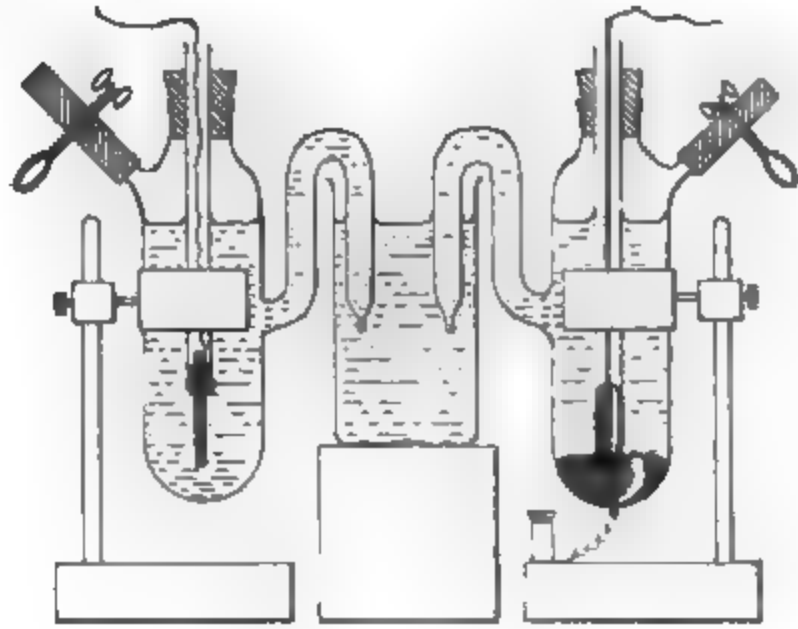


Fig. 276.

ein Hebern, wie es bei offenen Gefäßen eintritt, vermieden wird und andererseits die Gefäße nach dem Zurücksaugen der Flüssigkeit aus dem gebogenen Rohr, ohne Gefahr geöffnet werden können¹⁾. Das Füllen des gebogenen Rohres geschieht durch Blasen in das mit Quetschhahn versehene Ansatzrohr. Das linke Halbelement in der Figur ist mit einer Metallelektrode versehen, die aus einem Draht besteht, welcher in ein Glasrohr eingekittet ist, weil die Berührungsstelle von Metall, Flüssigkeit und Atmosphäre zu Störungen Veranlassung giebt. Das rechte Halbelement enthält Quecksilber oder ein Amalgam; die Zuleitung besteht entweder in einem in den Gefäßboden eingeschmolzenen Platindraht, oder aus einem Platindraht, der in ein Glasrohr eingeschmolzen ist, welches mit Quecksilber gefüllt wird.

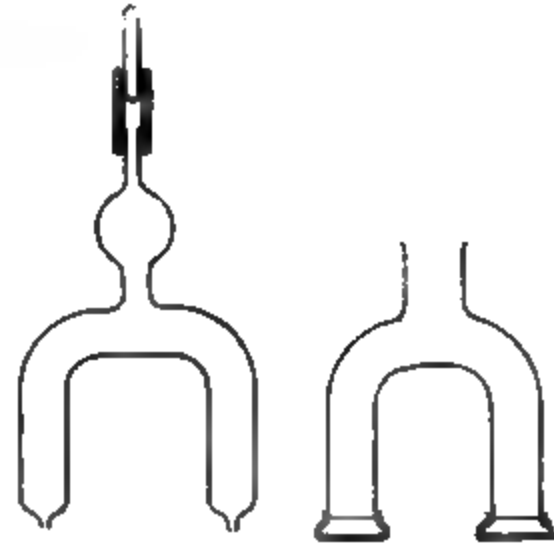


Fig. 277.

Werden offene Elektrodengefäße benutzt, so sind zur

¹⁾ Über Elemente mit feuerflüssigen Elektrolyten vergl. Gordon, Zeitschr. physik. Chem. 28, 302 (1899), Lorenz und Czepinski, Zeitschr. anorg. Chem. 19, 208 (1899).

Verbindung (entfettete) Baumwoll- und Asbestdochte in mannigfacher Weise anwendbar. (Über das Einführen von Dochten in gebogene Glasröhren siehe Zeitschr. physik. Chem. **14**, 59.) Zur elektrolitischen Verbindung können auch Heberöhren von der umstehenden Gestalt dienen (Fig. 277). Sollen Heberwirkungen vermieden werden, so füllt man die Verbindungsröhren oder zum mindesten deren Enden mit elektrolythaltiger Agar- oder Gelatinegallerte; auch kann man die Enden des Rohres mit feuchtem Pergamentpapier oder porösen Porzellanplatten schliessen und mit Kitt dichten. Das Füllen des Rohres, welches in diesem Fall nicht zu eng sein darf, geschieht durch den Stutzen.

Die beiden Elektrodengefässe können auch durch ein mit Hahn versehenes Rohr verbunden werden. Wenn der Hahn von Fett befreit ist, so kann er während der Messung geschlossen bleiben, da die kapillare Flüssigkeitsschicht meist genügenden Kontakt herstellt.

Elektroden aus oxydablen Metallen. Besondere Sorgfalt verlangen oxydable Metalle in verdünnten Salzlösungen. Amalgamiertes Zink z. B. oxydiert sich an der Luft; wird es dann in eine verdünnte Zinksalzlösung gebracht, so löst sich das Oxyd und die Konzentration des Zinkions in der Umgebung der Elektrode ist grösser als in dem Inneren der Lösung und erst in der Masse, wie die konzentrierte Lösung wegdiffundiert, nähert sich die E. K. ihrem definitiven Wert; gleichzeitig tritt Oxydation durch gelösten Sauerstoff ein. Um den wahrscheinlichsten Wert der E. K. zu erhalten, muss man den gut amalgamierten Zinkstab unmittelbar vor dem Eintauchen in den Elektrolyten durch kräftiges mechanisches Abreiben, von der Oxydschicht befreien, für möglichst luftfreien Elektrolyten sorgen und die Durchtrittsstelle des Zinkstabes durch die Oberfläche des Elektrolyten schützen (Fig. 276 links). Trotzdem ist in solchen Fällen die E. K. leicht um mehrere Millivolt unsicher.

Noch schwieriger sind Alkaliamalgamelektroden konstant zu erhalten. Die in Fig. 278 skizzierte Anordnung hat sich im hiesigen Laboratorium als brauchbar erwiesen. Wesentlich ist, dass an der Berührungsstelle von Amalgam und Elektrolyt beide ständig erneuert werden. Das frische Amalgam fliesst in dünnem Strahl aus dem Scheidetrichter auf die Oberfläche der Elektrode; gleichzeitig wird die entstehende alkalische Lösung, (die zu Diffusionspotentialdifferenzen s. w. u. Veranlassung geben kann) durch den fliessenden Elektrolyten ständig fortgespült. Auf peinliche Sauberkeit der Elektrodenoberfläche ist zu achten, da die Wasserstoffentwicklung nur an ganz sauberen Oberflächen geringfügig ist.

Elektroden zweiter und dritter Art. Taucht ein Metall in die gesättigte Lösung seines (schwerlöslichen) Salzes, die ausserdem ein Salz mit dem gleichen Anion, wie der Bodenkörper enthält, so hängt die E. K. dieser Elektrode nur von der Konzentration des Anions ab, da die Konzentrationen der übrigen Stoffe konstant bleiben. Vergl. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 4, 129 (1889), Goodwin, daselbst 13, 577 (1894), Bugarszky, Zeitschr. anorg. Chem. 14, 145 (1897). Über Elektroden dritter Art vergl. Luther, daselbst 27, 364 (1899).

Bei der Herstellung derartiger Elektroden gelten dieselben Vorschriften, wie bei der Herstellung der Kalomelnormalelektrode (s. w. u.).

Unangreifbare Elektroden. Oxydierende und reduzierende Gase (H_2 , O_2 , CO , C_2H_4 , Cl_2 , O_3) sind häufig elektromotorisch wirksam, wenn eine indifferente (meist Platin) Elektrode zum Teil in einen mit dem betreffenden Gase gesättigten Elektrolyten, zum Teil in das Gas selbst taucht. Als Gefässe können die Fig. 279 abgebildeten dienen, von denen das rechts abgebildete insbesondere für solche Gase Anwendung findet, welche Kautschuk angreifen, (wie Chlor) oder dadurch diffundieren (wie H_2). Man sättigt die Lösung mit dem Gase, indem man das gekrümmte Rohr mit dem Gasentwicklungsapparat verbindet, die im Fläschchen vorhandene Luft verdrängt und unter häufigem Schütteln die Sättigung besorgt.

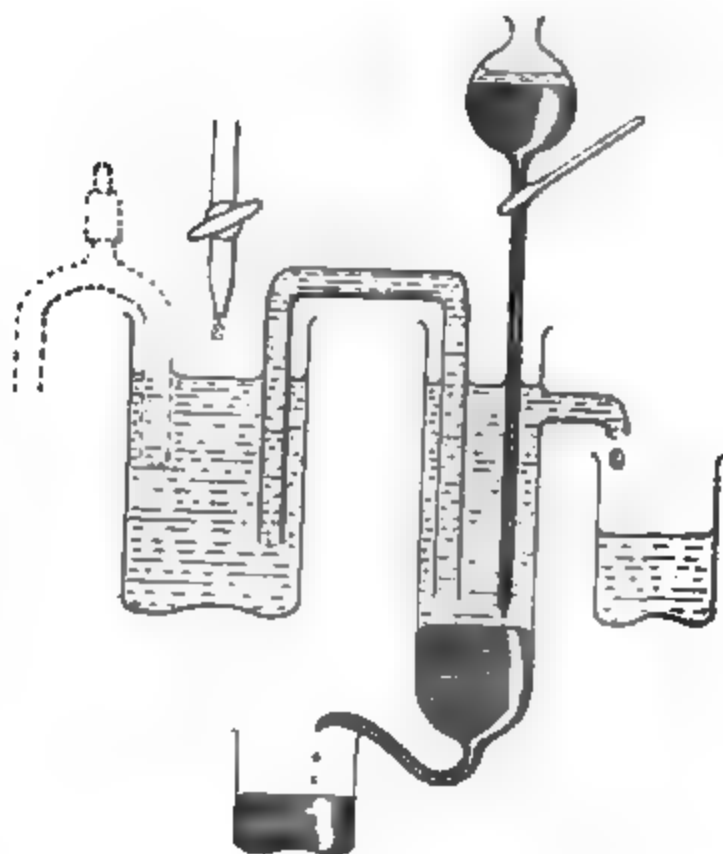


Fig. 278.

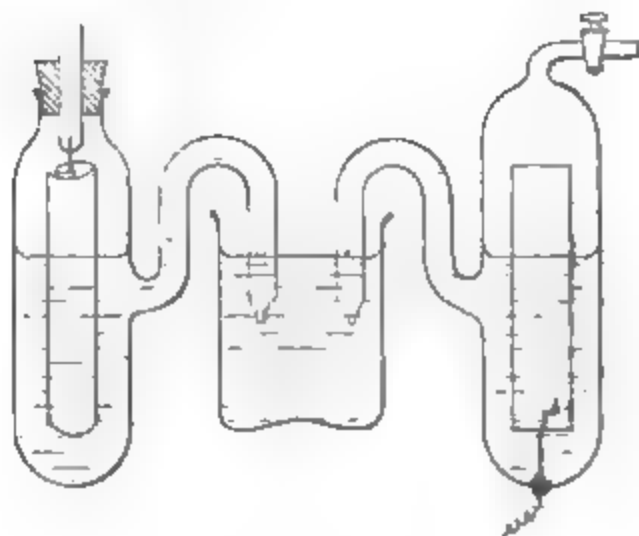


Fig. 279.

Wesentlich ist hierbei die Sättigung der Elektrodenoberfläche mit dem betreffenden Gase. Man erreicht dies schneller, wenn man das Gas an der betreffenden Elektrode elektrolytisch entwickeln kann, doch liegt dann die Gefahr der „Übersättigung“ vor, die sich ebenso langsam verliert, wie sich das Gleichgewicht beim Sättigen einstellt. Vergrössern der Oberfläche durch Bedecken der Elektroden mit elektrolytisch niedergeschlagenem Palladiumschwarz oder Platinschwarz (s. w. u. im Kapitel: elektrische Leitfähigkeit) ist für die Konstanz der Elektroden günstig und beschleunigt auch meist (falls der Niederschlag dünn ist) die Erreichung des Gleichgewichts. Zweckmässig ist es, Goldelektroden oder in Kaliumgoldcyanidlösung elektrolytisch vergoldete Platinelektroden mit Platin- resp. Palladiumschwarz zu bedecken, da hierdurch das Hinein- und Herausdiffundieren der Gase in das Innere der Platinelektrode vermieden wird. Wesentlich ist auch grosse Sauberkeit der Elektrodenoberfläche, die bei Platinelektroden durch Behandeln mit einer heissen Lösung von Kaliumbichromat in konzentrierter Schwefelsäure erzielt wird. Um die Elektroden von Resten früherer Gasbeladungen (mit H_2 , O_2 , Cl_2) bis auf geringe Spuren zu befreien, lässt man sie einige Zeit in einem angesäuerten Gemenge von Ferri- und Ferrosalzlösung stehen. Manchmal ist es zweckmässig, die Elektrode im Gasraum zu belassen und sie erst kurz vor der Messung in die Flüssigkeit zu senken oder sie mit einem ständigen Gasstrom zu umspülen. Alle diese Vorsichtsmassregeln beziehen sich speziell auf die Gase: Sauerstoff, Kohlenoxyd, Äthan, wenn eine Genauigkeit von einigen Millivolt erwünscht ist. Wasserstoff stellt sich weit rascher ein und giebt leicht bis auf Bruchteile von 1 Millivolt definierte Werte. Noch rascher und genauer stellt sich Chlor auch an blanken Platinelektroden ein. Bei reduzierenden Gasen können die Elektroden natürlich auch aus Kupfer oder Silber bestehen, welche mit Platin- resp. Palladiummohr bedeckt sind. Über Gaselektroden siehe Böttger, Zeitschr. physik. Chem. **24**, 253 (1897); Wilsmore, daselbst **35**, 291 (1900); Bose, daselbst **38**, 1 (1901), **34**, 701 (1900), wo ausführliche Zusammenstellung älterer Arbeiten. Höper, Zeitschr. anorg. Chemie, **20**, 419 (1899); Czepinsky, daselbst, **30**, 1 (1902).

Das elektromotorische Verhalten von anderen gelösten Oxydations- und Reduktionsmitteln wird ebenfalls mittelst „unangreifbarer“ Elektroden gemessen. Die unangreifbare Elektrode kann aus einem um so weniger edlen Metall bestehen, je stärker das zu messende Reduktionsmittel ist. Über die Behandlung der Elektroden gilt im allgemeinen dasselbe, was bei der Gaselektrode gesagt wurde.

Platinieren und Palladinieren erhöht meist die Konstanz, verringert aber häufig die Einstellungsgeschwindigkeit; zudem wirkt Platin- und Palladiumschwarz auf manche Oxydations- und Reduktionsmittel katalytisch. Bezüglich der Definition und Einstellungsgeschwindigkeit treten ausserordentlich grosse Verschiedenheiten auf: Ferro-Ferrisalz-, Ferrocyan-Ferricyan-, Halogen-Halogenion-, Cupro-Cuprisalzelektroden stellen sich rasch ein und sind relativ unpolarisierbar; andere Oxydationsmittel z. B. die sauerstoffhaltigen höheren Oxydationsstufen scheinen nur sehr schwierig definierte Werte zu geben. Häufig wird in solchen Fällen das elektromotorische Verhalten durch geringe Zusätze geändert, wahrscheinlich durch Vergrösserung der Einstellungsgeschwindigkeit (Ihle, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 577 (1896), Ochs, daselbst **19**, 187). Die metallisch leitenden (auf Platin niedergeschlagenen) Oxydationsmittel: Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, geben gut definierte elektromotorische Kräfte.

Über das elektromotorische Verhalten von Oxydations- und Reduktionsmitteln siehe: Schaum, Zeitschr. Elektrochem. **5**, 316 (1900); Haber und Grinberg, Zeitschr. anorg. Chem. **18**, 37 (1898); Crotogino, daselbst **24**, 225 (1900); Fredenhagen, daselbst **29**, 396 (1902); Peters, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 193 (1898); Tower, daselbst **32**, 566 (1900); Luther, daselbst **36**, 385 (1901).

Kalomel-Normalelektrode¹⁾. Um Potentialunterschiede zwischen einer Elektrode und dem angrenzenden Elektrolyten zu messen, muss man mindestens noch eine Elektrode und meist noch einen Elektrolyten hinzufügen, um die metallische Verbindung mit dem Elektrometer herstellen zu können. Es ist daher gut für solche Zwecke stets eine und dieselbe Hilfs- oder Bezugselektrode zu benützen, um alle Unbestimmtheit aus den beobachteten Werten zu entfernen. Auch ist dies nötig, wenn man veränderliche Potentialunterschiede (z. B. bei der Polarisation s. w. u.) untersucht, da man sonst nicht feststellen kann, welche von beiden Elektroden der polarisierten Zelle die Änderung erfährt.

Für die Auswahl derartiger konstanter Bezugselektroden ist in erster Linie ihre gute Definition massgebend. Am meisten hat früher als Normalelektrode Zink in konzentrierter Zinksulfatlösung gedient, doch ist diese Wahl aus mehreren Gründen nicht ganz zweckmässig. Viel brauchbarer ist die im hiesigen Laboratorium benutzte Elektrode, die aus Quecksilber in Berührung mit einer mit Kalomel gesättigten $\frac{1}{2}$ n Kaliumchloridlösung besteht.

¹⁾ Vergl. Coggeshall, Zeitschr. physik. Chem. **17**, 62 (1895).

Die verwendete $\frac{1}{2} \text{ } n$ Chlorkaliumlösung muss, falls eine Genauigkeit von 0.1 Millivolt angestrebt wird, innerhalb 0.3 % genau sein. Über die Prüfung des Quecksilbers ist bei der Beschreibung des Kadmiumnormalelementes das erforderliche gesagt worden. An Stelle des flüssigen Quecksilbers kann eine amalgamierte Platinscheibe treten. Käufliches¹⁾ Kalomel, sowie selbsthergestellte Präparate (durch Fällen verdünnter Merkuronitratlösung mit Chloriden, oder durch Reduktion von Sublimat mit Schwefeldioxyd) geben innerhalb weniger als 0.1 Millivolt übereinstimmende Zahlen, wenn sie in folgender Weise behandelt werden. Man schüttelt oder verreibt das Kalomel mit Quecksilber und der $\frac{1}{2} \text{ } n$ Chlorkaliumlösung, bis das Quecksilber mit dem Kalomel einen gleichförmigen zähen, grauen Brei bildet, der beim Stehen nicht mehr auseinandergeht. Man lässt absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit ab, giesst neue Lösung auf und wiederholt das Auswaschen in dieser Weise zwei- bis dreimal. Zuletzt schüttelt man mit einer grösseren Portion der Chlorkaliumlösung und bewahrt die abdekantierte Flüssigkeit zu weiterem Gebrauch auf.

Auf den Boden des trockenen, oder mit der obigen Flüssigkeit ausgespülten Elektrodengefässes kommt eine Schicht reinen, trockenen (oder ebenfalls mit der Chlorkaliumlösung abgespülten) Quecksilbers, hierauf der Brei aus Kalomel und Quecksilber in ca. 1 cm hoher Schicht und endlich die obige mit Kalomel und Quecksilber geschüttelte Chlorkaliumlösung.

Die Elektrode kann sofort nach der Zusammenstellung verwendet werden. Ihre E. K. ist auf etwa ± 0.05 Millivolt definiert²⁾. Das Dunkelwerden des Kalomels im Licht ändert die E. K. nicht merklich. Der Temperaturkoeffizient ist 0.6 Millivolt pro Grad. Gegen Erschütterungen ist die nach obiger Vorschrift zusammengestellte Elektrode recht unempfindlich, wenn man Gefässe von nicht mehr als 3 cm Durchmesser verwendet. Einen guten Schutz bietet auch die Seite 364 Fig. 266 dargestellte Vorrichtung. (Vergl. auch Coggeshall l. c.).

Eine geeignete Form des Elektrodengefässes ist die Seite 377 Fig. 276 rechts abgebildete. Um die Kalomelelektrode mit der zu messenden Elektrode zu verbinden, füllt man das gebogene Rohr

1) Mit Ausnahme des unter der Bezeichnung „totum“ (in Stücken) erhältlichen Präparates.

2) Diese Definition ist für unsere Zwecke mehr als ausreichend, da durch die unvermeidlichen Flüssigkeitspotentialdifferenzen (s. w. u.) meist viel grössere Unsicherheiten in die Messung kommen.

durch Blasen in den Gummischlauch, schliesst den Quetschhahn und senkt das Rohr in ein Gefäss mit einem geeigneten Elektrolyten (in den meisten Fällen ist eine konzentrierte Kaliumchloridlösung zweckmässig s. w. u.), welcher andererseits mit der zu messenden Elektrode verbunden ist. Der Aufbau entspricht also Fig. 276 Seite 377.

Nach dem Gebrauch nimmt man die Normalelektrode heraus, lässt durch Neigen einige Tropfen aus dem Verbindungsrohr austropfen und saugt darauf die Flüssigkeit aus dem Verbindungsrohr zurück. Bei längerem Nichtgebrauch taucht man das Verbindungsrohr in Kaliumchloridlösung von derselben Konzentration. Wenn nach längerem Gebrauch die Flüssigkeitsmenge im Elektrodengefäss zu weit abgenommen hat, saugt man durch das Verbindungsrohr die mit Kalomel und Quecksilber geschüttelte Lösung nach.

Die E. K. zwischen Quecksilber und einer normalen mit Kalomel gesättigten Kaliumchloridlösung ist nach dem, was man zur Zeit darüber weiss, etwa 0.56 Volt derart, dass das Quecksilber positiv, die Lösung negativ ist. Da die E. K. der Kalomelelektrode innerhalb 0.1 Millivolt reproduzierbar ist, so soll provisorisch die E. K. gleich 0.5600 Volt bei Zimmertemperatur (18°) angenommen werden. Es ist also $\pi_{\text{Hg}} - \pi_{1,1 \text{ KCl}} = +0.5600 + 0.0006 (t^{\circ} - 18)$. Dieser Betrag ist unter Berücksichtigung des Vorzeichens von der gemessenen gesamten E. K. abzuziehen, um die E. K. der anderen Elektrode zu erhalten (s. w. u.).

Andere Normalelektroden. Nach Richards (Zeitschr. physik. Chem. 24, 37 (1897)) soll die E. K. noch besser definiert sein, wenn man an Stelle der $1/1 \text{ } n$ Chlorkaliumlösung $1/10 \text{ } n$ Lösung nimmt, doch trifft dies für sachgemäss (s. o.) hergestellte Elektroden nicht zu. Quecksilber ist um 0.613 Volt $+ 0.0008 (t^{\circ} - 18)$ positiver, als die Lösung.

Sehr gut definierte Elektroden giebt auch Silber in Halogen-salzlösung, die mit Halogensilber gesättigt sind. Man bedeckt die galvanisch aus Silbercyankaliumlösung versilberte Silberelektrode durch abwechselndes anodisches und kathodisches Behandeln in einer Halogenwasserstofflösung (zuletzt muss anodisch behandelt werden) mit einer Schicht Halogensilber (Vergl. Goodwin, Zeitschr. physik. Chem. 13, 577 (1894); Jahn, daselbst 33, 554 (1900); Küster und Thiel, Zeitschr. anorg. Chem. 24, 12 (1900). Die E. K. Ag , AgCl , $1,1 \text{ } n \text{ KCl}$ beträgt 0.513 Volt $+ 0.0002 (t^{\circ} - 18)$, Ag , AgBr , $1/1 \text{ } n \text{ KBr}$ 0.364 Volt $+ 0.0003 (t^{\circ} - 18)$ derart, dass das Silber positiv, die Lösung negativ geladen ist.

Hat man vorzugsweise mit sauren Lösungen zu arbeiten, so verwendet man in allen obigen Kombinationen die Halogenwasserstoffsäuren, an Stelle der Alkalihaloide. Die elektromotorischen Kräfte sind gleich denen in Alkalihaloiden, wenn die Konzentration des Halogenions ebenfalls gleich ist. Auch Hg , Hg_2SO_4 , H_2SO_4 leistet in solchen Fällen häufig gute Dienste. Das Quecksilber ist um 0.956 Volt positiver als $1/1$ äquivalentnormale Schwefelsäure.

Für alkalische Lösungen kann man Quecksilber in Alkalilauge, die mit Quecksilberoxyd gesättigt ist, anwenden (Smale l. c.). Das Quecksilber ist in einer $1/1$ n Natronlauge um 0.387 Volt positiver, als die Lösung.

Von Nernst ist als konstante Bezugselektrode ein mit Wasserstoff beladenes platinirtes Platinblech in einer $1/1$ n Wasserstoffionlösung empfohlen worden ($\pi_{\text{Elektrode}} - \pi_{\text{Elektrolyt}} = +0.277$ Volt). Er schlägt vor, die E. K. dieser Elektrode $= 0$ anzusetzen¹⁾. Vergl. hierüber Ostwald-Wilsmore, Zeitschr. physik. Chem. 36, 91 (1901).

Berechnung der E. K. von Einzelelektroden durch Vergleich mit der Normalelektrode.

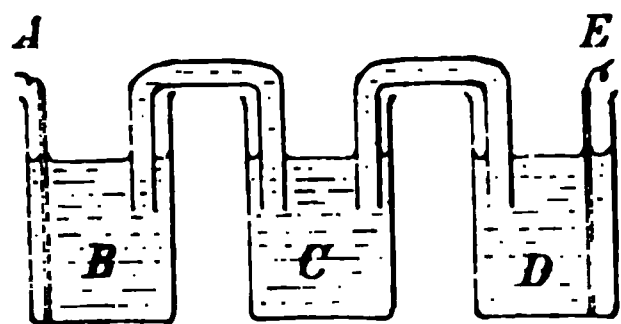


Fig. 280.

Da diese Rechenoperation dem Anfänger häufig Schwierigkeiten bereitet, so sei sie hier an ein paar Beispielen durchgeführt. Es seien A und E zwei Elektroden, B , C , D Elektrolyte (Fig. 280).

Die Potentiale, bezogen auf einen willkürlichen gemeinsamen Nullpunkt, seien π_A , π_B , π_E .

Dann ist $(\pi_A - \pi_B) + (\pi_B - \pi_C) + (\pi_C - \pi_D) + (\pi_D - \pi_E) = \pi_A - \pi_E$ oder kurz $\pi_{A-B} + \pi_{B-C} + \pi_{C-D} + \pi_{D-E} = \pi_{A-E}$.

In den meisten Fällen können π_{B-C} und π_{C-D} vernachlässigt werden; dann ist

$$\pi_{A-B} + \pi_{D-E} = \pi_{A-E}.$$

Man beachte, dass die Reihenfolge der Buchstaben stets der Reihenfolge der aneinander grenzenden Stoffe entspricht; ferner beachte man bei numerischen Rechnungen die Vorzeichen.

¹⁾ Da bei allen Versuchen stets die abgebräute Summe von zwei Einzelelektroden gemessen wird, so kann man eine von ihnen willkürlich annehmen. Für die Rechnung am bequemsten wäre es, eine fingierte Nullelektrode von solcher E. K. anzunehmen, dass sämtliche übrigen elektromotorischen Kräfte nur positiv, oder nur negativ werden.

Es sei z. B. A eine Zinkelektrode, B Zinksulfatlösung, D Normalchlorkaliumlösung, E eine Quecksilberelektrode. Durch einen Versuch sei die gesamte E. K. gleich 1.085 Volt gefunden worden, und zwar wurde gefunden, dass die Zinkelektrode negativ gegenüber der Quecksilberelektrode ist.

$$\pi_{A-E} = \pi_{Zn} - \pi_{Hg} \text{ ist also } -1.085 \text{ Volt.}$$

$\pi_{D-E} = \pi_{\frac{1}{n} KCl} - \pi_{Hg} = -0.560 \text{ Volt}$, da nach S. 383 Quecksilber sich um 0.560 Volt positiv gegenüber Chlorkaliumlösung ladet.

$$\begin{aligned} \pi_{Zn-Hg} &= \pi_{Zn-ZnSO_4} + \pi_{KCl-Hg} \\ -1.085 \text{ V} &= x + (-0.560 \text{ V.}) \end{aligned}$$

Hieraus $\pi_{Zn-ZnSO_4} = -1.085 - (-0.560) = -0.525 \text{ Volt}$ Zink ist also um 0.525 Volt negativer als die Lösung, oder die Lösung ist um 0.525 Volt positiver als das Zink, da $\pi_{A-B} = -\pi_{B-A}$.

Nach demselben Schema können auch kompliziertere Schaltungen berechnet werden. Es sei z. B. das Kadmiurnormalelement AB mit einem Element, bestehend aus der Normalelektrode CD und

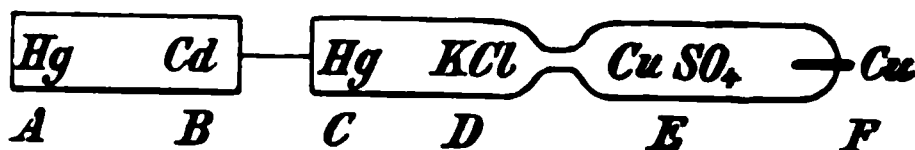


Fig. 281.

einer Kupferelektrode F in Kupfersulfat E kombiniert. (Fig. 281.)

Experimentell wurde $\pi_{A-F} = +0.994 \text{ Volt}$ gefunden.

$\pi_{A-B} = +1.019 \text{ Volt}$; $\pi_{B-C} = 0$; $\pi_{C-D} = +0.560 \text{ Volt}$; π_{D-E} kann vernachlässigt werden.

$$\begin{aligned} \pi_{A-F} &= \pi_{A-B} + \pi_{C-D} + \pi_{E-F} \\ +0.994 &= +1.019 + 0.560 + x \end{aligned}$$

Daraus $\pi_{E-F} = \pi_{CuSO_4} - \pi_{Cu} = 0.994 - 1.019 - 0.560 \text{ Volt} = -0.585 \text{ Volt}$, d. h. Kupfer ist um 0.585 Volt positiver als die Lösung. Kehrt man die ganze Reihenfolge um, so erhält man natürlich dasselbe Resultat

$$\begin{aligned} \pi_{F-A} &= \pi_{F-E} + \pi_{D-C} + \pi_{B-A} \\ -0.994 &= x - 0.560 - 1.019. \end{aligned}$$

Folglich $\pi_{F-E} = -0.994 - (-0.560) - (-1.019) = +0.585 \text{ Volt}$.

Die gleichen Regeln gelten natürlich um aus bekannten Einzelpotentialdifferenzen die Summe zu berechnen¹⁾.

Potentialdifferenz an der Berührungsstelle zweier verschiedener Lösungen. Für den Fall, dass es sich um zwei verschieden konzentrierte Lösungen desselben binären, weitgehend dissoziierten Elektrolyten handelt, kann die E. K. berechnet werden:

$$\pi_1 - \pi_2 = \frac{u - v}{u + v} \cdot 0.0002 \, T \log_{10} \frac{C_1}{C_2} \text{ Volt,}$$

wo C_1 und C_2 die Ionenkonzentration in beiden Lösungen, u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions, T die absolute Temperatur ist. Vergl. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 4, 129 (1889).

Für den Fall, dass sich die Lösungen von zwei verschiedenen binären vollständig dissoziierten Salzen berühren, kann die Potentialdifferenz nach der Formel von Planck, Wied. Ann. 40, 561 (1890) berechnet werden. Die E. K. liegt stets zwischen $0.0002 \, T \log^{10}$

$\frac{\sum C_1 u_1}{\sum C_2 u_2}$ und $0.0002 \, T \log^{10} \frac{\sum C_2 v_2}{\sum C_1 v_1}$. Für den Fall, dass sich gleich-

konzentrierte Lösungen verschiedener Elektrolyte berühren, ist

$\pi_1 - \pi_2 = 0.0002 \, T \log^{10} \frac{u_1 + v_2}{u_2 + v_1}$. Vergl. Negbauer, Wied. Ann.

44, 750 (1891); Nernst, daselbst 45, 353, 360 (1892).

Die E. K. an der Berührungsstelle neutraler Lösungen ist im allgemeinen klein (höchstens einige Centivolt), um so kleiner, je gleicher die Wanderungsgeschwindigkeiten der beiden Kationen und der beiden Anionen sind. Wenn die Lösungen nicht vollständig dissoziiert sind, so kann man die Potentialdifferenz angenähert berechnen, wenn man nur die Konzentration der Ionen in Rechnung zieht. Saure Lösungen laden sich in Berührung mit neutralen im allgemeinen negativ, alkalische positiv.

Bei praktischen Messungen kann man die Potentialdifferenzen an der Berührungsstelle von zwei verdünnten Elektrolyten auf sehr kleine Werte bringen, wenn man zu beiden Lösungen ein indifferentes Salz im Überschuss zusetzt, sodass dessen Konzentration in beiden Lösungen gleich ist²⁾. Zu solchen Zusätzen ist in vielen Fällen Natriumnitrat geeignet.

¹⁾ Es ist zu beachten, dass in der Litteratur zum Teil eine von der obigen abweichende Wahl der Vorzeichen verbreitet ist.

²⁾ Vergl. Bugarszky, Zeitschr. anorg. Chem. 14, 150 (1897); Sackur, Zeitschr. physik. Chem. 39, 364 (1902).

Ein anderes Mittel, um Flüssigkeitspotentialdifferenzen zu verringern, besteht darin, dass man zwischen die beiden Lösungen konzentrierte (3.5 *n*) Chlorkaliumlösung einschaltet. Vergl. Tower, Zeitschr. physik. Chem. **20**, 200 (1896).

Bestimmung der Verdünnungs- und Überführungsarbeit eines Elektrolyten. Am reinsten erhält man diese Arbeit, wenn man Elemente benützt, die aus einer Metallelektrode (die bezüglich des Metallions reversibel ist) und eine Elektrode, die bezüglich des Anions reversibel ist (z. B. Elektrode zweiter Art, Halogenelektrode, Sauerstoffelektrode) kombiniert sind. Schaltet man zwei derartige Elemente mit verschiedenen konzentrierten Elektrolyten gegeneinander, so ist das ganze ein Konzentrationselement ohne Diffusion. Seine E. K. multipliziert mit 96540 Coulombs ergibt die Arbeit, die bei der Verdünnung von 1 Äquivalent des Elektrolyten von der einen Konzentration bis zur anderen zu gewinnen ist. Befindet sich allgemein der Elektrolyt in beiden Elementen in zwei verschiedenen (im weitesten Sinn des Wortes) Lösungsmitteln, so misst die E. K. multipliziert mit 96540 Coul. immer die Arbeit der Überführung von 1 Äquivalent des Elektrolyten aus der einen Lösung in die andere. Vergl. z. B. Luther, Zeitschr. physik. Chem. **19**, 543 (1896); Dolezalek, daselbst **38**, 487 (1901).

Weniger rein und voraussetzungsfrei erhält man die Verdünnungs- resp. Überführungsarbeit durch „Konzentrationselemente mit Diffusion“.

Metall	Salzlösung konz. — Salzlösung verd.	Metall
Elektrode reversibel in Bezug auf Anion	Salzlösung konz. — Salzlösung verd.	Elektrode reversibel in Bezug auf Anion

Die E. K. an der Berührungsstelle der beiden verschiedenen Salzlösungen muss bekannt sein. Näheres z. B. Nernst, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 487 (1901). Aus dem Unterschied der E. K. einer Konzentrationskette mit Diffusion und einer ohne Diffusion kann die „Überführungszahl“ des Elektrolyten berechnet werden. Vergl. z. B. Gans, Drudes Ann. **6**, 315 (1901).

Einen Spezialfall des obigen bildet die Bestimmung der Wertigkeit eines Ions resp. des Molekulargewichtes eines undissoziierten Salzes aus der Abhängigkeit der E. K. von der Verdünnung. Vergl. z. B. Ogg, Zeitschr. physik. Chem. **27**, 285 (1898).

Bestimmung der Gleichgewichtskonstante und der Abnahme der freien Energie einer Reaktion. Oxydations- und Reduktionsvorgänge lassen sich meist direkt zu elektromotorisch

wirksamen Kombinationen vereinigen. Das allgemeine Prinzip zur Verwendung besteht darin, dass man die unmittelbar aufeinander reagierenden Stoffe trennt, sodass alle Vorgänge nur dadurch zu stande kommen können, dass gleichzeitig Elektrizität durch die Elektroden in den Elektrolyten tritt.

Andere Vorgänge lassen sich häufig an Oxydations- und Reduktionsvorgänge koppeln. Einige Beispiele werden das Gesagte illustrieren:

Element					Vorgang	
Pt	$\begin{array}{c} \overline{MnO_4} \\ + \\ H \end{array}$	Indiff. Elektrolyt	$\begin{array}{c} Fe^{+++} \\ Fe^{++} \end{array}$	Pt	Oxydation	$\begin{array}{c} ++ \\ 5Fe \end{array} + \begin{array}{c} - \\ MnO_4 \end{array} + 8\begin{array}{c} + \\ H \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} +++ \\ 5Fe \end{array} + \begin{array}{c} ++ \\ Mn \end{array} + 4\begin{array}{c} + \\ H_2O \end{array}$
Ag	$\begin{array}{c} \overline{Cl} \\ AgCl \text{ fest} \end{array}$	Indiff. Elektrolyt	$\begin{array}{c} + \\ Ag \end{array}$	Ag	Fällung	$\begin{array}{c} + \\ Ag \end{array} + \begin{array}{c} - \\ Cl \end{array} \rightarrow AgCl \text{ fest}$
Pt H_2	$\begin{array}{c} OH \\ + \\ Na \end{array}$	Indiff. Elektrolyt	$\begin{array}{c} + \\ H \\ - \\ Cl \end{array}$	Pt H_2	Neutralisation	$\begin{array}{c} - \\ OH \end{array} + \begin{array}{c} + \\ H \end{array} \rightarrow H_2O$
Pt H_2	Lösung gesättigt Bodenkörper	Pt O_2	Pt O_2	reines Wasser	Pt H_2	Destillation von Wasser
fester Stoff + Wasser \rightarrow gesättigte Lösung						
Sn weiss	Zinnsalz			Sn grau	Allotrope Umwandlung	$Sn_{\text{weiss}} \rightarrow Sn_{\text{grau}}$

Theoretisch richtiger (aber experimentell nur selten ausführbar) ist es, Berührungsstellen verschiedener Elektrolyte zu vermeiden.

Die E. K. derartiger umkehrbarer Elemente steht in naher Beziehung zu der „freien Energie“ des Vorganges sowie zur Konstante des Gleichgewichts, das sich bei der unmittelbaren Berührung der reagierenden Stoffe schliesslich einstellen würde. Vergl. Van't Hoff, Chemisches Gleichgewicht, S. 98 (Ostwalds Klassiker, Nr. 110, herausgegeben von Bredig).

Der Temperaturkoeffizient der E. K. und die E. K. stehen in naher Beziehung zu der Reaktionswärme des Vorganges. Man kann auf diese Weise eine der drei Grössen durch experimentelle Bestimmung der beiden anderen ermitteln. Van't Hoff-Bredig

l. c. 103; Richards und Lewis, Zeitschr. physik. Chem. 28, 1 (1899).

Erleidet eine feste Phase, die am elektromotorischen Vorgang beteiligt ist, bei einer bestimmten Temperatur eine Umwandlung, so wird der Temperaturkoeffizient der E. K. bei dieser Temperatur unstetig. Cohen, Zeitschr. physik. Chem. 14, 53 (1894).

Bestimmung des stromliefernden Vorganges. Man ist häufig im unklaren, welcher Vorgang an der Elektrode stromliefernd wirkt. Man versucht dann durch systematische Veränderung der Konzentration der verschiedenen Stoffe in der Umgebung der Elektrode herauszufinden, welche auf die E. K. einen Einfluss ausüben. Die quantitative Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration dieser Stoffe ergibt dann, die Gültigkeit der Formel Seite 373, vorausgesetzt, die Gleichung der an der Elektrode stattfindenden Reaktion. Die Bemerkungen Seite 374 und 375 sind in solchen Fällen besonders sorgfältig zu beachten. Trotzdem führt das Verfahren häufig nicht zum Ziel.

Bestimmung von Konzentrationen. Ist der Elektrodenvorgang bekannt, oder ist die quantitative Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration der umgebenden Stoffe empirisch ermittelt, so kann man umgekehrt die Konzentrationen der betreffenden Stoffe in einer gegebenen Lösung auf elektromotorischem Wege bestimmen. Besonders geeignet sind hierzu gut umkehrbare Elektroden: Metallelektroden, Elektroden zweiter Art, Halogenelektroden, Wasserstoffelektroden, Mangansuperoxyd- und Bleisuperoxydelektroden. Kennt man z. B. die E. K. von Silber gegen eine Silberionlösung von bekannter Konzentration, so kann man aus der E. K., die Silber z. B. gegen eine Kaliumsilbercyanidlösung zeigt, nach der Formel Seite 373 die Konzentration des Silberions in dieser Lösung berechnen. Ebenso kann man mit einer Quecksilber-Merkurosulfatelektrode die Konzentration von Sulfat-ion bestimmen. Kennt man die E. K., welche einem bestimmten Konzentrationsverhältnis von Ferri-ion zu Ferro-ion entspricht, so kann man durch Messung der E. K. dieses Konzentrationsverhältnis in einem Gemenge von Ferro- und Ferricyan-kalium oder von Ferro- und Ferrioxalat bestimmen.

Der Vorzug dieser Methoden besteht darin, dass andere in der Lösung vorhandene Stoffe meist nur einen relativ geringen Einfluss ausüben. Bei allen derartigen Bestimmungen ist darauf zu achten, dass keine spontanen Reaktionen eintreten; in solchen Fällen führt häufig ein Umweg zum Ziel, vergl. Luther, Zeitschr. physik. Chem. 36, 401 (1901).

Löslichkeitsbestimmung. Einen Spezialfall der Ionenkonzentrationsbestimmung bildet die elektrometrische Löslichkeitsbestimmung. In einer gesättigten Lösung eines schwerlöslichen Salzes ist das Produkt der Ionenkonzentrationen (das sog. Löslichkeitsprodukt) eine Konstante. Ist die Konzentration des (im Überschuss vorhandenen) Anions bekannt, die Konzentration des Metallions mit Hilfe einer Metallelektrode auf elektromotorischem Wege ermittelt, so erhält man das Löslichkeitsprodukt durch Multiplikation beider Konzentrationen. In Lösungen eines binären Elektrolyten, wo keines der Ionen im Überschuss ist, wäre die Konzentration des Kations = der Konzentration des Anions = der Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt. Kann man das Salz als vollständig dissoziiert ansehen, so ist die Quadratwurzel aus dem Löslichkeitsprodukt identisch mit der Löslichkeit. Vergl. Goodwin, Zeitschr. physik. Chem. 13, 577 (1894).

Verwendung des Elektrometers als Indikator bei der Titrieranalyse. Setzt man zu einer Silbernitratlösung, in welche eine Silberelektrode taucht, tropfenweise eine Chloridlösung, so ändert sich die E. K. nur langsam, wenn Silberion (im Anfang)

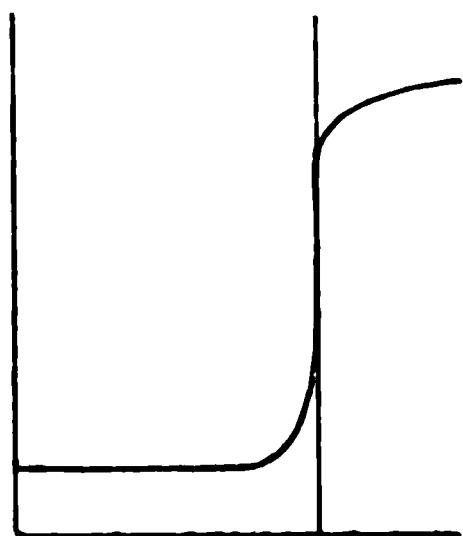


Fig. 282.

oder Chlorion (am Ende) im Überschuss vorhanden sind. Wenn beide Ionen in annähernd gleicher Konzentration vorhanden sind, so bewirkt ein sehr geringer Überschuss eines der beiden Ionen eine bedeutende Änderung der E. K. Man kann also den „Endpunkt“ der Ausfällung des Silbers an dem Eintreten einer raschen Änderung der E. K. erkennen. Fig. 282 zeigt graphisch dies Verhalten; die E. K. ist Ordinate, die zugefügte Menge Chloridlösung Abscisse.

Vergl. hierüber Behrend, Zeitschr. physik. Chem. 11, 436 (1893).

In ähnlicher Weise kann die Änderung der E. K. von Wasserstoffelektroden bei der acidimetrischen und alkalimetrischen Titration dienen. Böttger, daselbst 24, 252 (1897). Dasselbe Prinzip kann bei Oxydationstitrationen bisweilen von Vorteil sein. Crotono, Zeitschr. anorg. Chem. 24, 225 (1900).

Polarisation und Zersetzungsspannung. Eine Zelle aus zwei Elektroden und einem (oder mehreren hintereinander geschalteten) Elektrolyten hat im allgemeinen eine E. K. Lässt man durch die Zelle einen Strom gehen, so wird durch Konzentrationsänderung der an den Elektroden befindlichen Stoffe, die

ursprüngliche E. K. geändert. Diese Änderung nennt man Polarisation. Da die E. K. und die Polarisation einer Elektrode unabhängig sind von den entsprechenden Grössen der anderen Elektrode, so ist es zweckmässig, sie getrennt mittelst Hilfselektroden zu messen.

Man misst die E. K. zwischen der Hilfselektrode und der entsprechenden polarisierten Elektrode entweder während des Stromdurchganges oder unmittelbar nach Unterbrechung des polarisierenden Stromes. Um derartige Umschaltungen möglichst rasch zu bewirken, dient zweckmässig ein Stimmgabelunterbrecher. Vergl. Le-Blanc, Zeitschr. physik. Chem. 8, 299 (1891). Man taucht die Mündung der Hilfselektroden, um sie der Wirkung des Spannungsabfalls möglichst zu entziehen, dicht hinter die zu messende Elektrode (Fig. 283). Vergl. Haber, Zeitschr. physik. Chem. 32, 208 (1900). Trotzdem kann die Bildung von schlecht leitenden Schichten zu Fehlern führen.

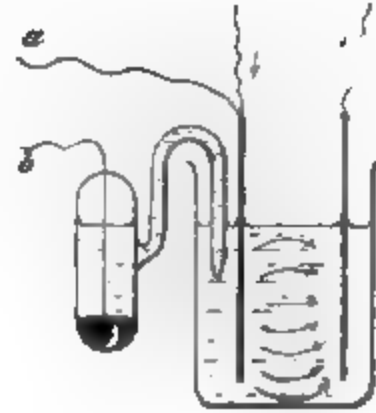


Fig. 283.

Man bestimmt am besten die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromdichte und trägt die Ergebnisse in Koordinatenpapier ein, wobei meist die E. K. zwischen Elektrode und Elektrolyt als Abscisse, die Stromdichte als Ordinate gewählt wird. Je steiler die Kurve verläuft, um so unpolarisierbarer (Seite 374) ist die Elektrode.

Diejenige Potentialdifferenz zwischen Elektrode und Elektrolyt, bei welcher trotz steigender Stromdichte die Polarisation sich nur relativ wenig ändert, nennt man die anodische resp. kathodische Zersetzungsspannung der Lösung. Zersetzungsspannungen lassen sich insbesondere dann scharf bestimmen, wenn die bei der Elektrolyse verschwindenden Stoffe in erheblicher Konzentration an der Elektrode zugegen sind und die neu entstehenden Stoffe eine geringe Löslichkeit haben, sich also an der Elektrode als feste oder gasförmige (seltener flüssige) Phasen ausscheiden. Die Polarisationskurve besteht dann aus einem nahezu horizontalen (stromlosen) und einem nahezu vertikalen Ast (konstanter Polarisation), welche durch einen „Knickpunkt“ verbunden sind. (Fig. 284a). Sind die entstehenden

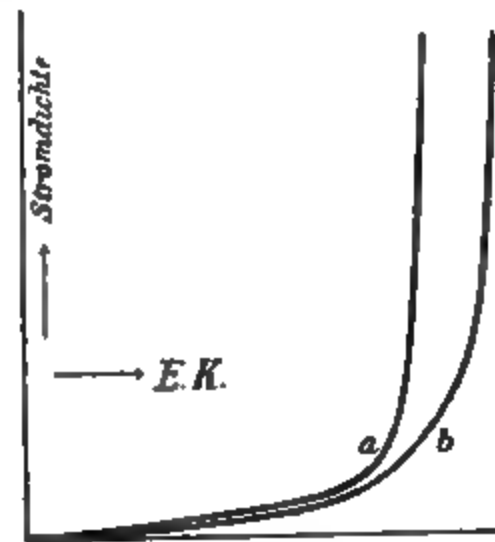


Fig. 284.

kurve besteht dann aus einem nahezu horizontalen (stromlosen) und einem nahezu vertikalen Ast (konstanter Polarisation), welche durch einen „Knickpunkt“ verbunden sind. (Fig. 284a). Sind die entstehenden

Stoffe löslich, so ist der „Knick“ mehr oder weniger abgerundet (Fig. 284b). Zudem ist seine Lage in viel höherem Masse von den Diffusions- und Vermischungsbedingungen, der Dauer des Stromdurchganges und endlich den Einheiten, in denen man Stromstärke und E. K. ausdrückt, abhängig, sodass die Bestimmung der Zersetzungsspannung in solchen Fällen mit einer gewissen Willkür behaftet ist. Häufig treten mehrfache Knickpunkte auf, über deren Deutung die Meinungen geteilt sind.

Verwendet man zwei unangreifbare Elektroden aus demselben Material (meist Platin), so kann man die Zersetzungsspannung auch durch Ermittlung der Beziehung zwischen der primären E. K. und der Stromstärke finden. Die Kurven haben eine ähnliche Gestalt wie Fig. 284. Man bestimmt nach dieser Methode die Summe der anodischen und kathodischen Zersetzungsspannung. Dadurch, dass man die eine Elektrode im Vergleich zur anderen absichtlich unpolarisierbar (z. B. sehr gross) wählt, kann man die Vorgänge an den beiden Elektroden bis zu einem gewissen Grade von einander trennen;

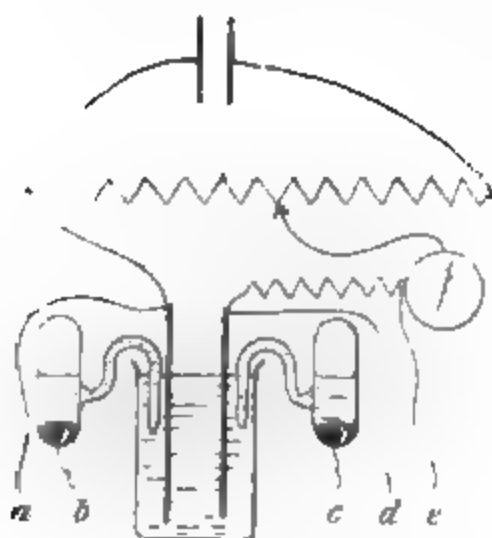


Fig. 285.

sicherer ist die Anwendung von Hilfselektroden, mittelst deren man die E. K. an den beiden Elektroden getrennt bestimmt.

Die Schaltung, die zur Messung von Zersetzungsspannungen dient, ist schematisch in Fig. 285 abgebildet.

Eine konstante Stromquelle ist durch einen Widerstand geschlossen, von dem mittelst eines Gleitkontaktes eine kontinuierlich veränderliche Potentialdifferenz an die Elektroden angelegt werden kann. Das Galvanometer misst die

Stärke des durchgehenden Stromes. Die Stromstärke kann auch durch Messung der Potentialdifferenz an den Enden *d* und *e* eines konstanten Widerstandes, oder zwischen den beiden identischen Normalelektroden (*b* und *c*) bestimmt werden (s. w. u.). Man macht die Messungen von Stromstärke und Potentialunterschieden sowohl unmittelbar nach der Einstellung der Veränderung der primären E. K., wie auch nach bestimmter Zeit, z. B. nach 5 Minuten. Vergl. Le Blanc, Zeitschr. physik. Chem. **8**, 269 (1891), **12**, 333 (1893); Caspari, daselbst **30**, 89 (1899); Gockel, daselbst **32**, 607 (1900); Coehn, daselbst **38**, 609 (1901); Roszkowski, daselbst **15**, 305 (1894); Jahn, daselbst **26**, 385 (1898); Glaser, Zeitschr. Elektro-

chem. 4, 355 (1898); Bose, daselbst 5, 153 (1898); Müller, Zeitschr. anorg. Chem. 26, 1 (1900); Sacher, daselbst 28, 385 (1901) (feuerflüssige Elektrolyte).

Untersuchung elektrolytischer Vorgänge. Im allgemeinen handelt es sich um die Bestimmung der Ausbeute, d. h. des Verhältnisses der verschiedenen gleichzeitig entstehenden Stoffe von den Versuchsbedingungen. Zu den Versuchsbedingungen sind zu zählen: E. K. der beiden Elektroden, Stromdichte, Elektrodenmaterial und Oberflächenbeschaffenheit, Konzentration der Lösung, Alkalität resp. Acidität, Lösungsmittel, Temperatur, Konvektion und Diffusion. Das Schema der Schaltung ist prinzipiell von der Fig. 285 nicht unterschieden. Näheres z. B. bei Haber, Technische Elektrochemie (Verlag von Oldenbourg); Elbs Übungsbeispiele (Halle bei Knapp).

Elektrometrische Bestimmung von Stromstärke und Widerstand. Aichung von Strom- resp. Spannungsmessern und Galvanometern. Ist W (Fig. 286) ein

Widerstand von bekanntem Betrage (W Ohm), durch den ein Strom von unbekannter Stärke x fließt, und ist die Potentialdifferenz an den Enden des Widerstandes $= \pi$ Volt, so ist

$x = \pi : W$ Ampère. Die Potentialdifferenz an den Enden des Widerstandes kann durch Vergleich mit dem Normal-element nach der Kompensationsmethode bestimmt werden; die Drähte a und b führen zu den Quecksilbernäpfen 2 und 3, Fig. 275 Seite 372, wenn man X weglässt.

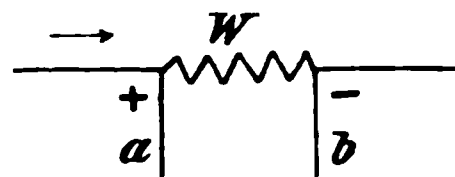


Fig. 286.

Durchfließt derselbe Strom zwei Widerstände hintereinander, so verhalten sich die Potentialdifferenzen an den Enden der Widerstände, wie die Widerstände, sodass man den einen Widerstand bestimmen kann, wenn der andere bekannt ist. Diese Methode der Widerstandsbestimmung eignet sich auch zur Bestimmung elektrolytischer Widerstände (Fuchs).

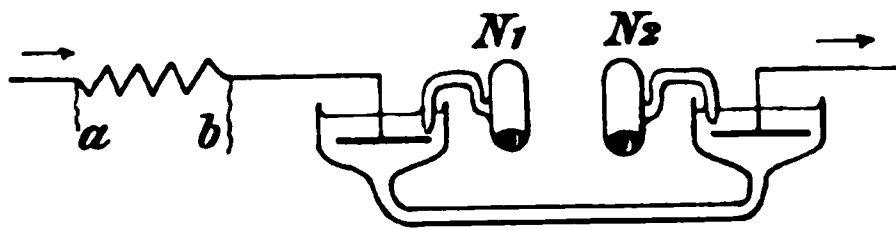


Fig. 287.

Die Potentialdifferenz an den Enden des (gleichförmigen) Elektrolyten misst man durch zwei Normalelektroden N_1 und N_2 (Fig. 287), deren Zuleitungsröhren dicht hinter den Elektroden münden:

$$W_{\text{Lösung}} = \frac{\pi_{N_1} - \pi_{N_2}}{\pi_a - \pi_b} W_{ab}$$

(In ähnlicher Weise können die Widerstandsänderungen während einer Elektrolyse verfolgt werden.) Wegen des etwaigen Auftretens von Diffusionspotentialdifferenzen (durch Konzentrationsänderungen der OH - und H -Ionen) ist es vorteilhafter die Normal-



Fig. 288.

elektroden in einiger Entfernung von den Elektroden abzuzweigen (Fig. 288). Um den spezifischen Widerstand des Elektrolyten zu bestimmen, wiederholt man den

Versuch, indem man in dasselbe Rohr eine Lösung von bekanntem spezifischen Widerstand bringt.

Den inneren Widerstand eines Elements z. B. eines Normal-elements kann man angenähert dadurch bestimmen, dass man das Element durch einen grossen bekannten Widerstand z. B. 10 000 Ohm schliesst und die Potentialdifferenz π an den Enden dieses Widerstandes misst. Ist π_0 die E. K. des offenen Elementes, so ist sein Widerstand $= 10\,000 \left(\frac{\pi_0}{\pi} - 1 \right)$ (vergl. Seite 343)

Die Aichung eines Strommessers (Amperèometers) oder die Kalibrierung eines mit willkürlicher Teilung versehenen Galvanometers geschieht nach der oben besprochenen Methode der Strommessung. Man schickt einen Strom durch einen Regulierwider-

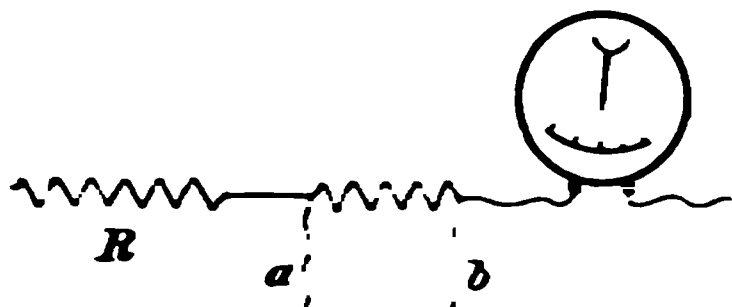


Fig. 289.

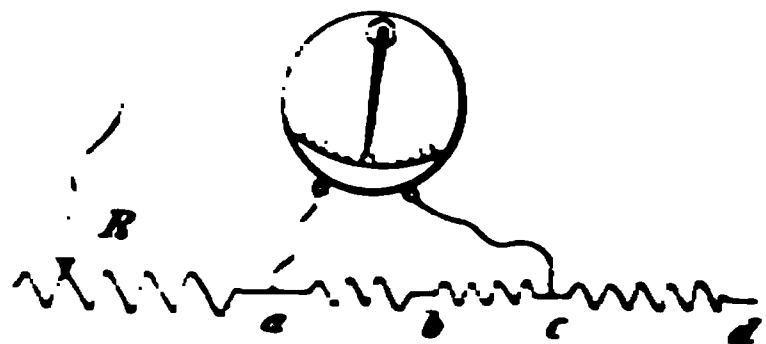


Fig. 290.

stand R (Fig. 289), einen bekannten Widerstand ab und das zu aichende Instrument und bestimmt bei einer Reihe von Stromstärken die Potentialdifferenz $a-b$ und den Ausschlag des Instruments. Hat man einen geachteten Strommesser, so kann man umgekehrt Potentialdifferenzen messen, indem man zwischen a und b die zu messende Potentialdifferenz und ein Nullinstrument (Galvanometer, Kapillarelektrometer) einschaltet und durch R die Stromstärke so reguliert, dass das Nullinstrument keinen Ausschlag zeigt; die Potentialdifferenz zwischen ab ist dann $U_{ab} = R \cdot i$, wobei i am Amperèmeter direkt abgelesen wird.

Die Art der Aichung eines Spannungsmessers ist aus Fig. 290 ohne weiteres verständlich. Sind ab , bc , cd bekannte Widerstände, so vergleicht man nach dem Kompensationsverfahren den Spannungsabfall (je nach dem Messbereich des Spannungsmessers) zwischen a und b , c oder d , mit einem Normalelement, woraus sich der Gradwert des Spannungsmessers ohne weiteres ergibt.

Es sei an dieser Stelle betont, dass, obgleich gesetzlich Ohm und Ampère als primäre Einheiten festgelegt sind, in praxi (z. B. in der physikalisch technischen Reichsanstalt) alle Strommessungen in letzter Instanz auf Ohm und Volt zurückgeführt werden. Vergl. z. B. J ä g e r, Normalelemente l. c. Anhang.

Siebzehntes Kapitel.

Leitfähigkeit der Elektrolyte (Dielektrizitätskonstante).

Allgemeines. Widerstandsbestimmungen von Elektrolyten leiden unter der Schwierigkeit, die Polarisierung an den Elektroden unschädlich zu machen. Von den dafür vorgeschlagenen Methoden ist die von F. Kohlrausch¹⁾ angegebene, auf der Anwendung von Wechselströmen beruhende den anderen in Bezug auf Bequemlichkeit der Ausführung bei ausreichender Genauigkeit so weit überlegen, dass sie für unsere Zwecke allein in Betracht kommt.

Sie beruht darauf, dass bei der Anwendung schnell wechselnder Ströme von kleinem, entgegengesetzt gleichen Betrage bei genügend grossen Elektroden die Polarisierung sehr vermindert, und unter leicht herzustellenden Verhältnissen praktisch auf Null gebracht werden kann. Man wendet die Wheatstone'sche Brücke an, erzeugt die Wechselströme durch ein kleines Induktorium und konstatiert die Stromlosigkeit der Brücke durch ein Telephon. Das Schema der Versuchsanordnung ist umstehend gezeichnet.

Der Akkumulator A betreibt das Induktorium I , dessen Wechselströme sich bei c und d verzweigen; sie durchlaufen einerseits den Rheostaten R und das Stück $a d$ des Messdrahtes,

¹⁾ Ausführliche und sehr zuverlässige Angaben in Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte (Leipzig bei Teubner, 1898), wo auch reiche Literaturangaben.

andererseits den zu messenden Flüssigkeitswiderstand W und das Stück bd des Messdrahtes. Zwischen a und b ist das Telephon eingeschaltet. Man stellt im Rheostaten einen Widerstand von der-

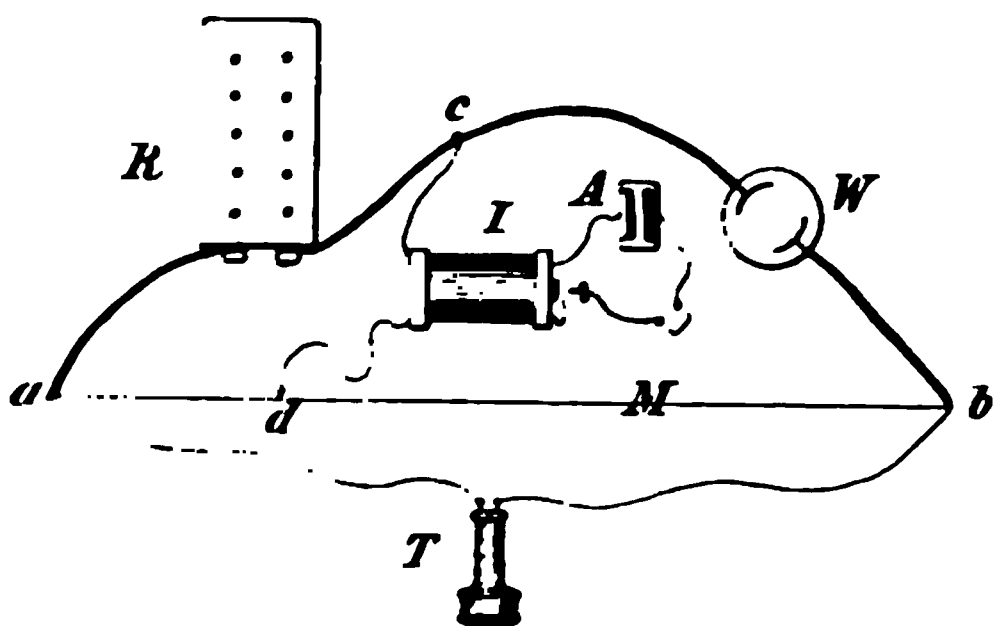


Fig. 291.

selben Grössenordnung ein, wie ihn die Flüssigkeit besitzt. und bewegt dann den Kontakt d so lange, bis das Telephon schweigt. Alsdann geht kein Anteil der Wechselströme durch aTb und es verhalten sich die Widerstände $W : R$ wie $db : ad$

$$\text{oder es ist } W = R \frac{bd}{ad}$$

Bei Verwendung von Platiniridiumdrähten und Platinschleifkontakten können Telephon und Induktorium vertauscht werden (Seite 344), doch ist es im allgemeinen vorteilhafter, Telephon und Induktorium in den Zweigen, wie Fig. 291 zeigt, zu verwenden, da dann der Schleifkontakt sicherer funktioniert (Abwesenheit von knackenden Geräuschen).

In der Gestalt, wie die Methode von Kohlrausch im hiesigen Laboratorium verwendet wird¹⁾, besteht der Apparat aus folgenden Teilen: Induktionsapparat, Messdraht, Telephon, Vergleichswiderstand, Gefäss für den Elektrolyten; eine grosse Bequemlichkeit gewährt endlich, wenn viele Bestimmungen nacheinander ausgeführt werden sollen, ein Thermostat.

Der Induktionsapparat muss klein sein und nicht viele Windungen haben. Ein grosser Teil der Misserfolge, welche einzelne Physiker mit dem Verfahren von Kohlrausch hatten, liegt daran, dass sie zu grosse Induktionsapparate angewendet haben. Solche setzen eine relativ grosse Elektrizitätsmenge in Bewegung, sodass für jeden Stromstoss die Polarisation an den Elektroden grösser wird, als nach den Voraussetzungen des Verfahrens statthaft ist. Ein Grund für die Anwendung grosser Induktorien liegt bei der grossen Empfindlichkeit des Telephons nicht vor, sodass in der That die kleinen wohlfeilen Induktorien, wie sie zu medizinischen Zwecken fabriziert werden, die geeignetsten sind. Man muss dafür sorgen, dass die Feder des Unterbrechers recht schnelle Schwingungen

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 561 (1888).

ausführt. Nötigenfalls setzt man eine neue Feder aus Stahlblech ein. Für hohe Töne ist das Telephon und das menschliche Ohr viel empfindlicher als für niedrigere, und ein Laut ähnlich dem Singen der Mücke, gestattet weit besseres Arbeiten als tiefe oder gar schnarrende Töne. Die metallene verschiebbare Hülse, welche häufig zwischen der primären Spule und dem Eisenkern vorhanden ist, wird zum grössten Teil hinausgeschoben, oder ganz entfernt.

Die Brauchbarkeit des Induktoriums wird in jeder Hinsicht wesentlich erhöht, wenn man den Kontakt federnd macht, etwa in der Art, wie es in Fig. 292 angedeutet ist. Hierdurch wird abgesehen von einer besseren Ausnützung des Stromes ein geräuschloserer Gang erzielt. Einen noch leiseren Gang hat das sogenannte Fadeninduktorium. (Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 14, 622 (1894).

Der Öffnungsfunke verdirbt auf die Dauer den Kontakt. Durch Parallelschalten eines Kondensators, am einfachsten eines elektrolytischen, kann die Lebensdauer vergrössert werden. Der elektrolytische Kondensator besteht aus zwei Aluminiumblechen, die in eine Sulfatlösung oder Seifenwasser tauchen. Bei höherer Primärspannung werden mehrere derartige Zellen hintereinandergeschaltet (1 Zelle auf 5 Volt Primärspannung). Fig. 293 zeigt die Schaltung, worin *K* der Kondensator ist.

Zum Betriebe eines Induktoriums genügt ein Akkumulator (eventuell mit Vorschaltwiderstand) für lange Zeit, doch bedarf das Induktorium, wenn es dauernd in Ordnung sein soll, einer sorgfältigen Behandlung; u. a. soll der Strom nur während der Messung durchgehen, ferner muss das Einregulieren des Ganges durch vorsichtiges Ein- und Ausschrauben der Kontaktschraube geschehen.

Über den Messdraht ist Seite 346 das Erforderliche gesagt. Für die meisten Messungen, bei denen die übrigen Versuchsfehler erheblicher sind als die Einstellungsfehler, reicht man mit einem 100 cm langen Draht aus (von dem nur 60 cm angespannt zu sein brauchen; Seite 347). Wenn die Versuchsumstände eine Vergrösserung der Ablesegenauigkeit bedingen,

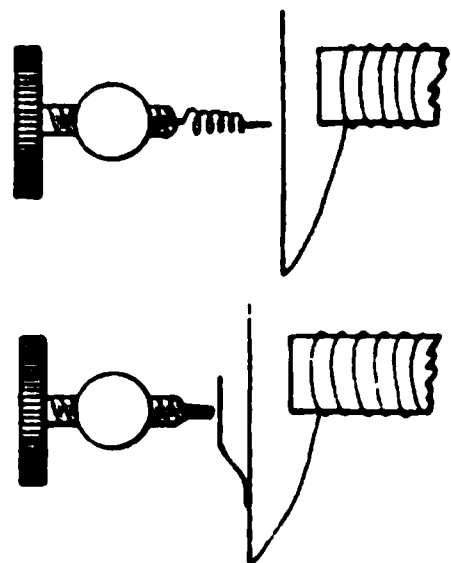


Fig. 292.

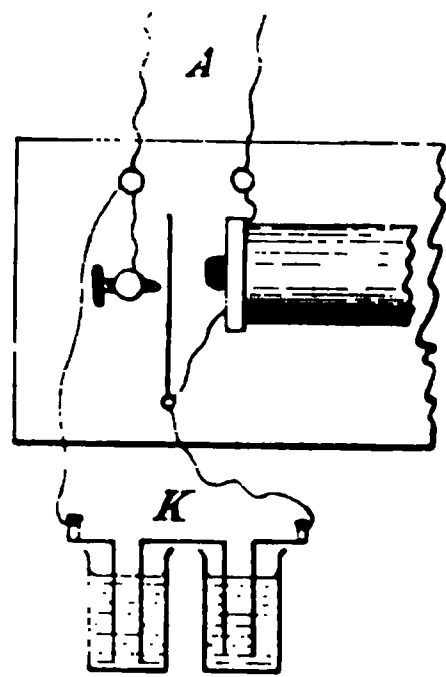


Fig. 293.

wird die Kohlrauschsche Walze oder der verlängerte Messdraht verwendet. Durch den Seite 348 erwähnten Nebenschluss wird die Einstellung nicht geändert, wohl aber kann unter Umständen die Empfindlichkeit des Telephons verringert werden.

Das Telephon. Das gewöhnliche Bellsche Hörtelephon genügt den Anforderungen meist in ausreichendem Masse. Der Widerstand der Telephonwicklung soll nicht gross sein (ca. 10 bis 30 Ohm). Man nimmt daher Telephone, wie sie für Hausleitung und nicht für Fernleitung verwendet werden. Manche Telephone sind unsymmetrisch, wodurch eine verschiedene Einstellung bedingt wird, je nach der Richtung, in welcher das Telephon mit den Klemmen der Wheatstoneschen Kombination verbunden ist. Besonders bei grösseren Widerständen macht sich dieser Übelstand bemerkbar; man kann ihn wesentlich verringern, wenn man parallel zum Telephon einen Widerstand von einigen Tausend Ohm einschaltet (z. B. einen Platinstrich auf Glas nach Seite 357). Auch Verbinden der einen Klemme des Telephons mit der Gasleitung kann helfen. Man prüft jedes Telephon auf seine Symmetrie und nimmt nötigenfalls das Mittel aus beiden Einstellungen.

Eine gewisse Schwierigkeit der Methode liegt für den Ungeübten darin, dass das vom Induktionsapparat ausgehende Geräusch die Erkennung des Tonminimums im Telephon erschwert. Man kann den störenden Lärm durch Überdecken oder Einhüllen des Induktoriums oder durch Aufstellen auf Gummischläuche nur unvollkommen ausschliessen, und die Aufstellung des Induktoriums in einem entfernten Raume bringt wieder andere Unbequemlichkeiten mit sich. Am zweckmässigsten erweist es sich, das unbeschäftigte Ohr durch ein metallenes oder gläsernes Kügelchen oder ein mit Gummischlauch überzogenes Glasstäbchen von passender Grösse, das „Antiphon“, zu verstopfen; man kann dann bei ganz erheblichem äusseren Lärm noch recht gute Messungen machen, wenn man gelernt hat, das Telephon mit gutem Schluss an das Ohr zu drücken. Verstopfen des unbeschäftigten Ohres mit Watte hilft nicht viel.

Das Telephon muss so weit (ca. 1 Meter) von dem Induktorium entfernt sein, dass es direkt nicht beeinflusst wird. Man überzeugt sich mittelst des unverbundenen Telephons, ob diese Bedingung erfüllt ist.

Als Vergleichswiderstand dient ein gewöhnlicher Widerstandskasten. Will man sich auf das notwendigste beschränken, so genügen die Widerstände 10, 100 und 1000 Ohm oder noch

besser der von Kohlrausch vorgeschlagene Satz: 10, 20, 70, 200, 700, 2000, 7000 Ohm, doch gewährt ein vollständiger Rheostat bis 10000 oder 20000 Ohm wesentliche Vorteile. Die besseren gegenwärtig im Handel befindlichen Widerstandssätze sind meist so gut abgeglichen, dass die Fehler weniger als 0.001 betragen und für die vorliegenden Zwecke vernachlässigt werden können. Über Kalibrieren siehe Seite 354.

Aufgespulte Drahtwiderstände, wie sie fast ausschliesslich verwendet werden, gestatten keine guten Messungen mehr, wenn ihr Betrag 1000 Ohm überschreitet, indem das Minimum im Telephon undeutlich wird. Die Ursache davon ist meist in der Selbstinduktion gesucht worden, doch wird diese bei der Anfertigung dadurch möglichst eingeschränkt, dass die Widerstände „bifilar“ gewickelt werden, derart, dass der Draht von der Mitte aus zweifädig aufgespult wird, wodurch überall entgegengesetzt gerichtete Ströme nebeneinander liegen, die sich in ihrer Fernwirkung nahezu aufheben. Chaperon¹⁾ hat nach dem Vorgange von F. Kohlrausch darauf hingewiesen, dass die elektrostatische Kapazität der Widerstandsspulen viel eher störend ist, als ihre Selbstinduktion. Dadurch, dass er die Widerstände einfädig, aber so spulte, dass in jeder folgenden Lage der Sinn der Wickelung umgekehrt wurde, erhielt er Widerstände, welche bis zu 100000 Ohm gute Minima gaben.

Auch die Seite 356 beschriebenen Feussnerschen Widerstände (Manganin- oder Konstantanband auf Glimmerscheiben), scheinen geringe elektrostatische Kapazität neben Freiheit von Selbstinduktion zu besitzen. Über die Kompensation der Kapazität durch einen Kondensator s. w. u.

Die Güte des Minimums hängt in erster Linie von dem zu messenden Widerstand der Flüssigkeit und der Oberfläche der Elektroden ab. Das Minimum ist um so schärfer, je grösser der Widerstand (bis zu einer gewissen Grenze) und je grösser die Elektrodenfläche ist. Um auch bei mittleren Widerständen gute Minima zu erhalten, werden die Elektroden elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen.

Das Platinieren der Elektroden geschieht elektrolytisch, indem eine Platinlösung zwischen den beiden Elektroden zersetzt wird. Die Platinierungsflüssigkeit besteht nach Lummer und Kurlbaum aus 3 g „Platinchlorid“ (Platinchlorwasserstoffsäure), 0.02 — 0.03 g Bleiacetat auf 100 g Wasser. Man verwendet zwei

¹⁾ C. R. 108, 799 (1889).

Akkumulatoren hintereinander (4 Volt) und reguliert die Stromstärke so, dass eine mässige Gasentwicklung eintritt. Der Strom wird zeitweise kommutiert, sodass jede der Elektroden abwechselnd als Kathode und Anode dient. Die Gesamtdauer bei erstmaligem Platinieren beträgt etwa 10 bis 15 Minuten; beim Nachplatinieren, bereits mit Platinschwarz bedeckter Elektroden, genügen meist 1 bis 2 Minuten. Die Elektroden müssen vor dem Platinieren gut gereinigt werden; am besten verwendet man hierfür konzentrierte Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Elektroden, wie die zum Arrheniusschen Gefäss (s. w. u.) müssen in schräger Lage platinieren werden, damit die Gase entweichen können, da anderenfalls die obere Elektrode unregelmässig mit Platinschwarz bedeckt wird.

Derart platierte Elektroden von \approx qcm geben gute Minima bei Widerständen von 75 \approx Ohm aufwärts, noch brauchbare von etwa 15 \approx Ohm aufwärts¹⁾. Für Elektroden, die ohne Bleiacetatzusatz platinieren werden, sind die entsprechenden Zahlen 400 \approx Ohm resp. 80 \approx Ohm, für glatte Platinelektroden 2500 \approx Ohm und 500 \approx Ohm.

Reste der Platinierungsflüssigkeit haften sehr fest an den Elektroden. Man bringt deshalb die Elektroden in ein Gefäss mit verdünnter Schwefelsäure und schickt einen Strom durch, wobei beide Elektroden verbunden die Kathode bilden, während eine dritte Platinelektrode Anode ist. Die Reste der Platinierungsflüssigkeit, sowie das absorbierte Chlor werden hierbei reduziert und die entstehende Salzsäure lässt sich relativ leicht wegwaschen. Das Wegwaschen geschieht zunächst in häufig gewechseltem lauwarmen Wasser. Das letzte Auswaschen geschieht mit Leitfähigkeitswasser (s. w. u.) im Leitfähigkeitsgefäss selbst und wird so lange fortgesetzt bis die Leitfähigkeit nach Erneuern des Wassers innerhalb fünf Minuten nicht wesentlich zunimmt und bis zwei aufeinander folgende Portionen Wasser die gleiche Leitfähigkeit haben. Wenn platierte Elektroden längere Zeit an der Luft gelegen haben, benetzen sie sich manchmal schlecht; eine Spur Alkohol, erneutes kurzes Platinieren, oder elektrisches Entwickeln von Wasserstoff an der Elektrode hilft dem Übelstande ab.

Platierte Elektroden haben den Übelstand, dass sie Säuren und Alkalien adsorbieren, was besonders bei sehr verdünnten Lösungen störend sein kann; in derartigen Fällen können blanke

¹⁾ Noch besser sind Elektroden, die elektrolytisch mit Palladiumschwarz bedeckt sind. (25 \approx Ohm resp. 5 \approx Ohm), doch ist zu beachten, dass Palladium von stark oxydierenden Flüssigkeiten angegriffen wird.

Elektroden vorzuziehen sein. Jedenfalls wird man das Flüssigkeitsvolum relativ zur Elektrodenfläche möglichst gross wählen, sowie durch wiederholtes Erneuern der Flüssigkeit für konstante Zusammensetzung sorgen. Vergl. z. B. Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161 (1885); Schaller, Zeitschr. physik. Chem. **25**, 503 (1898).

Das Widerstandsgefäss besteht in den weitaus meisten Fällen aus Glas und ist mit Platinelektroden versehen, doch können gelegentlich auch Platingefässe¹⁾ und anderes Elektrodenmaterial²⁾ erforderlich sein.

Die Gestalt und Grösse des Gefässes und der Elektroden richtet sich wesentlich nach dem zu messenden Widerstande. Elektrolytische Widerstände unter 10 Ohm und über 50000 Ohm lassen sich nicht ohne besondere Vorsichtsmassregeln messen.

In den meisten Fällen kommen verdünnte Lösungen von grossem Widerstande in Betracht; für solche hat sich am besten eine Form bewährt, welche im wesentlichen von Arrhenius angegeben und im hiesigen Laboratorium mit einigen Abänderungen versehen ist.

Zwei kreisförmige Elektroden (Fig. 294) von etwa 2 cm Durchmesser aus etwas starkem Platinblech werden mit kurzen Ansätzen aus starkem Platindraht durch Vernieten und Verlöten mit Gold verbunden; an die Ansätze werden Glasröhren derart durch Schmelzglas befestigt, dass der grösste Teil der Ansätze sich im Inneren der Röhren befindet. Die obere Elektrode ist an passender Stelle mit einem Loch versehen, durch welches die eine Glasröhre geführt wird. Beide Elektroden werden in etwa 1 cm Entfernung einander parallel gestellt und in dieser Lage durch Festkitten in einem Deckel aus Hartgummi erhalten. Die zu untersuchende Flüssigkeit kommt in einen ziemlich dünnwandigen Glascylinder mit flachem Boden, dessen Querschnitt von den Elektroden so weit ausgefüllt ist, als ohne Zwang möglich ist; die feste Lage des Elektrodenteils ist durch eine in den Deckel eingedrehte Rille gesichert. Die Leitung von den Elektroden wird durch starke

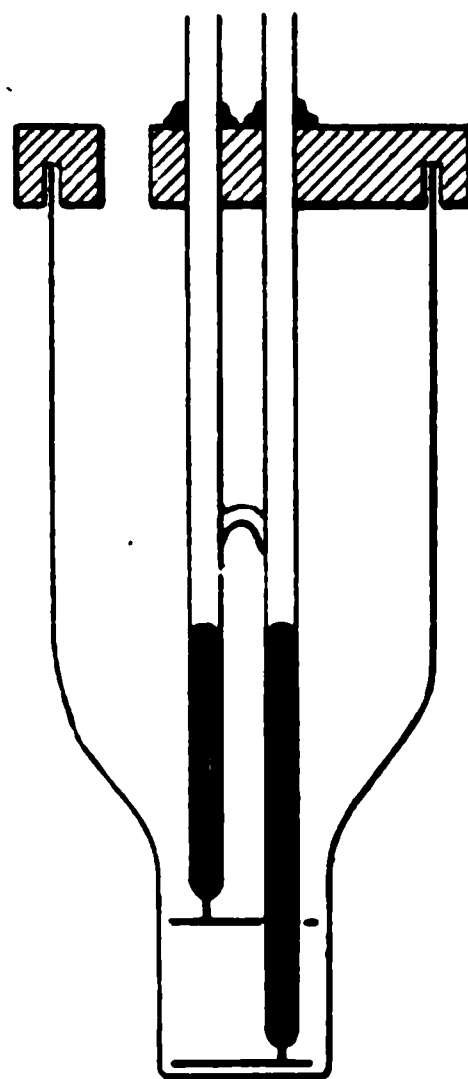


Fig. 294.

¹⁾ Schaller, l. c. S. 498.

²⁾ Calvert, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 528 (1901).

amalgamierte Kupferdrähte besorgt, welche in die Glasröhren gesteckt werden, und deren Verbindung mit den Platindrähten durch einen Tropfen Quecksilber gesichert ist. Hat man viele Bestimmungen innerhalb derselben Widerstandsgrenzen zu machen, so ist



Fig. 295.

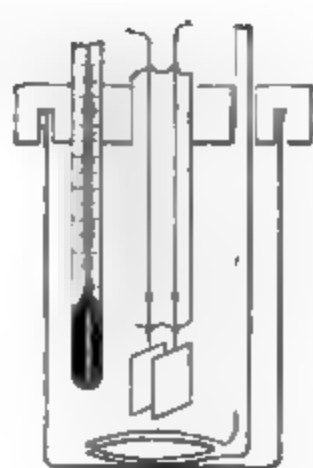


Fig. 296.



Fig. 297.

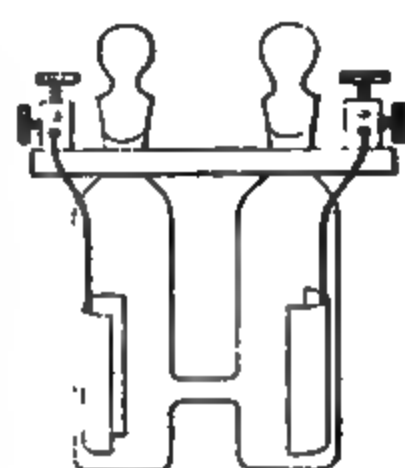


Fig. 298.

es häufig gut, die gegenseitige Lage der Elektroden durch einen Glassteg zwischen den Röhren (vergl. die Figur 294), eventuell durch Glasstege aus Einschmelzglas oder besser aus Jenaer Normalglas zwischen den Elektroden zu sichern.

Für besser und schlechter leitende Flüssigkeiten müssen Gefäße von anderer Gestalt verwendet werden.

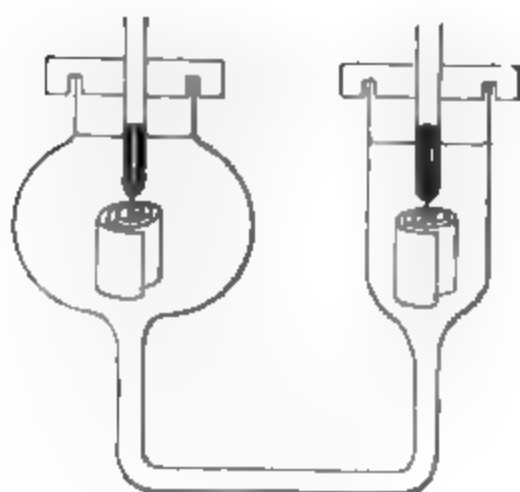


Fig. 299.

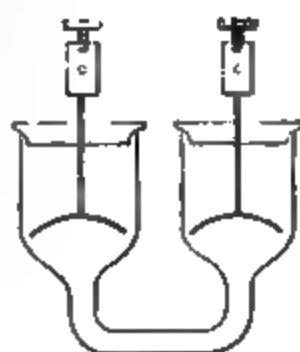


Fig. 300.

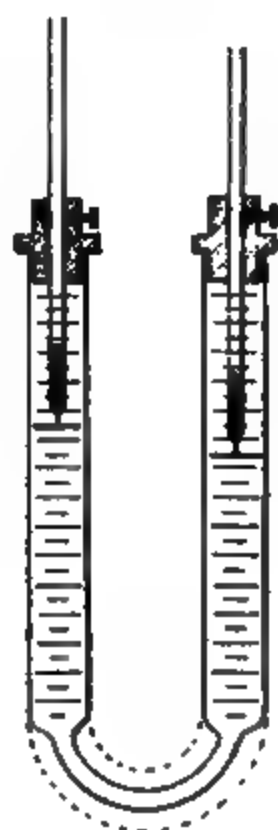


Fig. 301.

Fig. 295 bis 297 dienen für schlechtleitende, Fig. 298 bis 300 für gut leitende Flüssigkeiten. Die Form Fig. 295 ist die ursprünglich von Arrhenius angegebene, die übrigen stammen zumeist von Kohlrausch.

Um mit einem und demselben Gefäß sehr verschiedene Flüssigkeiten messen zu können, ist es häufig bequem die Elektrode messbar verschieben zu können. Ein derartiges Gefäß (nach Kohlrausch) ist in Fig. 301 angegeben.

Bei allen Gefäßen, bei denen die Elektroden nicht fest mit dem Gefäß verbunden sind, sondern am Deckel sitzen, muss bei den Messungen darauf geachtet werden, dass die gegenseitige Lage von Elektroden und Gefäß bei allen Messungen unveränderlich bleibt, man versieht deshalb Deckel und Gefäß mit Marken, die zur Auffindung der ursprünglichen Stellung dienen. Auch die Höhe der Flüssigkeitsfüllung muss bei allen vergleichbaren Messungen angenähert dieselbe bleiben. Von dem etwaigen Einfluss dieser Fehlerquellen überzeugt man sich durch einen Versuch.

Für viele Zwecke sind Tauch- und Pipettenelektroden Fig. 302 und 303 sehr bequem. Erstere werden direkt in die zu messende Lösung getaucht, letztere dienen speziell zum Messen luftempfindlicher oder flüchtiger Lösungen, z. B. auch von wässrigen Lösungen bei 100°.

Auf die Auswahl des Glases für das Widerstandsgefäß hat man einige Sorgfalt zu verwenden, da die Löslichkeit schlechter



Fig. 302.

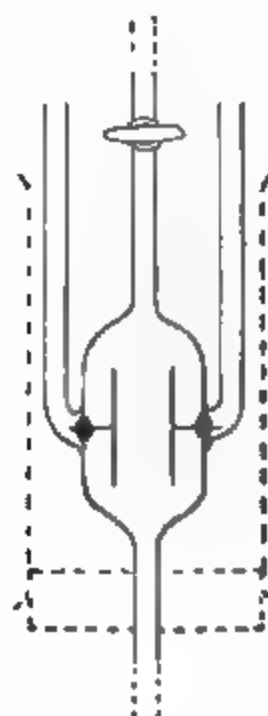


Fig. 303.

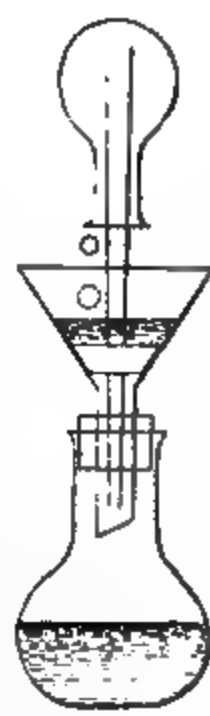


Fig. 304.

Gläser bei der grossen Empfindlichkeit der Leitfähigkeitsmethode erhebliche Fehler verursachen kann¹⁾. Jenaer Geräteglas ist hierzu am besten geeignet. Noch erhöht wird die Widerstandsfähigkeit durch Behandeln mit Wasserdampf.

Auf einen Kolben, in welchem Wasser siedet, ist zunächst ein Trichter gesetzt, in dessen Hals mittelst Kork eine Glasröhre befestigt ist (Fig. 304). Auf diese kommen mit der Öffnung nach unten die zu behandelnden Flaschen und Gläser; das verdichtete Wasser fließt in den Trichter; hat sich zu viel dort angesammelt, so lässt man es durch Lüften des Stopfens in die Flasche laufen (Abegg).

¹⁾ Kohlrausch, Wied. Ann. 44, 577 (1891).

Eine Behandlung von 10 bis 15 Minuten pflegt ausreichend zu sein; alsdann bläst man sofort die Gläser durch einen Luftstrom trocken. Die Verbesserung, welche die Gläser hierbei erfahren, ist sehr auffällig.

Die Leitfähigkeitsgefässe werden mittelst Halter in einen Thermostaten getaucht. Bei grösseren Messungsreihen wird ein selbst-regulierender Thermostat verwendet, bei kürzeren Versuchen kann man genügende Konstanz durch zeitweiliges Unterschieben eines Heizflämmchens unter einen grösseren Topf mit Wasser, resp. durch

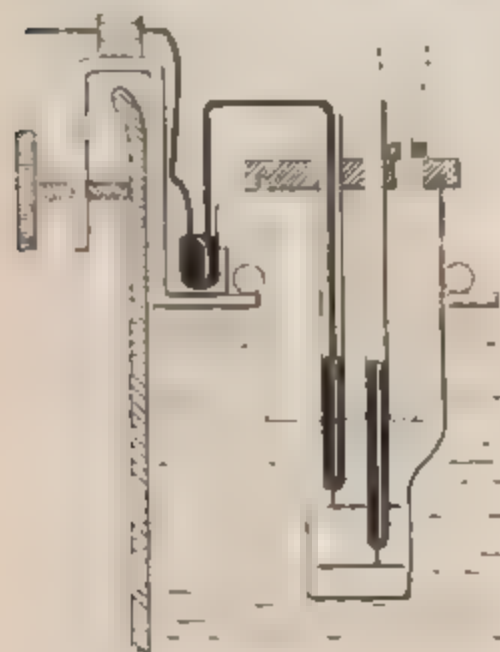


Fig. 305.

Zugießen von kälterem Wasser erzielen. Da die Leitfähigkeit pro Grad Celsius um rund 2% zunimmt, so muss bei einigermaßen genauen Messungen die Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit auf 0.05° definiert sein. Bei grösseren Leitfähigkeitsgefässen wird die Thermometerkugel zweckmässig direkt in die zu untersuchende Flüssigkeit eingeführt (Fig. 296). Fig. 305 zeigt die Art der Befestigung, z. B. des Leitfähigkeitsgefässes Fig. 294 im Halter. Es wird durch den Gummiring in der Öffnung des Halters gehalten. Die Zuleitungsdrähte (von denen nur einer in der Figur sichtbar ist) führen

nicht direkt zu den Elektroden, da dann Zerrungen und Verschiebungen der Elektroden unvermeidlich sind, sondern zunächst zu Quecksilbernäpfen zu denen andererseits dicke an beiden Enden gut amalgamierte Kupferdrähte von den Elektroden führen. Diese Kupferdrähte werden zweckmässig mit Siegellack derart in die Rohren festgekittet, dass ihre freien Enden beim Einsetzen des Deckels mit den Elektroden direkt in die Quecksilbernäpfe treffen.

Die Anordnung der Apparate ist in dem Schema (Fig. 291. S. 396) dargestellt. Die Verbindungen der Apparate zwischen *a*, *b* und *c* müssen aus recht starkem Kupferdraht gemacht sein.

Die Ausführung der Messungen geht, wenn die Flüssigkeiten vorbereitet sind, sehr schnell vor sich. Wenn es sich um die Untersuchung desselben Stoffes in wechselnden Verdünnungen handelt, so stellt man letztere am einfachsten in dem Widerstandsgefäss selbst her, indem man mit Pipetten genau bekannte Mengen der vorhandenen Lösung entfernt und durch Wasser, welches im

Thermostat zweckmässig auf die Versuchstemperatur vorgewärmt worden ist, ersetzt (s. w. u.). Soll dagegen eine Anzahl vorhandener Flüssigkeiten untersucht werden, so stellt man die Gefässe, in denen sie aufbewahrt werden, rechtzeitig vorher in den Thermostaten, um mit der Temperatúrausgleichung keine Zeit zu verlieren.

Das Telephon zeigt gewöhnlich kein absolut scharfes Minimum an einem bestimmten Punkte, wohl aber kann man durch Hin- und Herschieben des Kontaktes sehr leicht zwei nahe (0.5 bis 2 mm) liegende Punkte ermitteln, an welchen der Ton gleich deutlich anzusteigen beginnt. Die Mitte zwischen diesen Punkten, die man nach Muskelgefühl einstellt, ist der gesuchte Ort, der sich nach einiger Übung leicht auf 0.2 bis 0.3 mm bestimmen lässt, besonders wenn man die Einstellung einigemal wiederholt, am besten ohne hierbei auf den Kontakt zu sehen. Man bestimmt ferner denselben Widerstand mit verschiedenen Rheostatenstöpselungen, wodurch etwaige grobe Fehler sofort zu Tage treten, und wodurch ferner ein Bild von der Fehlergrösse gewonnen wird. Der von der Einstellung herrührende Fehler hat auf das Resultat einen um so geringeren Einfluss, je gleicher die beiden Drahtlängen rechts und links vom Kontakt sind, und zwar entspricht in der Mitte der Messbrücke die Änderung der Einstellung um 1 mm einer Änderung der zugehörigen Leitfähigkeit um 0.4 %; die oben angegebene Grenze gestattet somit eine Bestimmung der Leitfähigkeit auf 0.1 %, eine für die vorliegenden Zwecke völlig ausreichende Genauigkeit. Andererseits wird das Minimum im allgemeinen um so schärfer, je näher man zu den Enden des Messdrahtes kommt. Man wird deshalb im allgemeinen soviel Widerstand im Rheostaten einstöpseln, dass die Nullstellung etwa zwischen 300 und 700 mm des Messdrahtes liegt.

Grobe Fehler: starke Polarisierung der Zelle, elektrostatische Kapazität bei grossen Widerständen, schlechte Benetzung der Elektroden zeigen sich von selbst durch ein sehr stark verwaschenes Minimum an. Häufig hilft erneutes Platinieren (vergl. auch Seite 400), anderenfalls muss man parallel zum Widerstandsgefäss oder zum Rheostaten einen Kondensator schalten (Kohlrausch). Den Kondensator von variabler Kapazität kann man sich durch zwei mit paraffiniertem Papier beklebte Metallplatten improvisieren, die nach Bedarf mehr oder weniger übereinandergeschoben werden. Zu welchem Zweige der Kondensator parallel geschaltet werden muss, erkennt man (durch Probieren) an der Verbesserung oder Verschlechterung des Minimums. Bequemer im Gebrauch ist ein

Stöpselkondensator. Vergl. Kohlrausch, Wied. Ann. 56, 177 (1895), auch Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 14, 642 (1895).

Wenn der Widerstand im Laufe der eigentlichen Messung abnimmt, so rührt dies meist von einer Erwärmung des Elektrolyten durch den Strom her. Man schließt in solchen Fällen den Strom unmittelbar vor der eigentlichen Messung und führt diese möglichst rasch aus. Man kann auch die vom Induktorium kommenden Wechselströme durch Einschalten eines grossen Widerstandes abschwächen. Günstiger wirkt häufig das Abschwächen des Stromes durch Verbinden der Pole des Induktoriums durch einen Widerstand.

Die Genauigkeit, mit der spezifische und molekulare (s. w. u.) Leitfähigkeiten von Lösungen mittlerer Konzentration in reciproken Ohms bestimmt werden können, ist bei durchschnittlich sorgfältigem Arbeiten auf etwa $\pm 0.5\%$ zu schätzen, doch können Fehler bis 1% leicht entstehen. Die Temperatur muss mithin auf etwa 0.05° , die Zusammensetzung der Lösung und der Aichflüssigkeit (s. w. u.) bis auf 1 bis 2% definiert sein.

In sich vergleichbare relative Messungen können mit einer etwa doppelt so grossen Genauigkeit ausgeführt werden. Noch genauere Messungen verlangen eine ganz ausserordentliche Steigerung der Sorgfalt zumal bei verdünnten Lösungen.

Sehr verdünnte Lösungen und sehr grosse Widerstände verlangen bei ihrer Messung eine Reihe von Vorsichtsmassregeln, zum Teil auch abgeänderte Methoden. Vergl. hierüber Kohlrausch und Maltby, Wiss. Abh. Ph. T. Reichsanstalt III, 157 (1900), Nernst, Zeitschr. physik. Chem. 14, 642 (1894), Maltby, daselbst 18, 133 (1895); vergl. ferner w. u. „Löslichkeitsbestimmung“.

Bestimmung der molekularen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird als molekulare Leitfähigkeit ausgedrückt. Es ist dies die Leitfähigkeit, welche ein Mol des Elektrolyten hat, wenn man diese Menge zwischen zwei um 1 cm entfernte Elektroden bringt. Bei Lösungen ist die Menge der Lösung zu nehmen, in welcher ein Mol des Elektrolyten aufgelöst ist. Ist also κ die spezifische Leitfähigkeit d. h. der reciproke Widerstand eines Prismas von 1 cm Länge zwischen zwei gegenüberliegenden Flächen von 1 cm^2 , so ist die molekulare Leitfähigkeit μ gleich κq resp. 1000κ , wo q das in Kubikcentimetern resp. v das in Litern ausgedrückte Volum von einem Mol des Elektrolyten oder sein Molekularvolum ist.

In einem Gefäss, wie solche zur Bestimmung der Leitfähigkeit

benutzt werden, ist nun zwischen den Elektroden ein anderes Volum der Flüssigkeit vorhanden, und die in einem solchen Gefäss gemessene Leitfähigkeit steht zu der spezifischen in einem bestimmten, von der Gestalt und Grösse des Gefässes und der Elektroden abhängigen Verhältniss. Man nennt den Zahlenfaktor C , welcher die beobachtete Leitfähigkeit auf die spezifische reduziert, nach Kohlrausch die Widerstandskapazität des Gefässes.

Experimentell wird C am einfachsten mittelst einer Flüssigkeit von bekannter spezifischer Leitfähigkeit ermittelt. Werden nämlich zwei verschiedene Flüssigkeiten von den spezifischen Leitfähigkeiten κ_1 und κ_2 in demselben Gefäss gemessen, so verhalten sich die gemessenen Widerstände umgekehrt wie die spezifischen Leitfähigkeiten

$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\kappa_2}{\kappa_1}$ oder $W_1 \kappa_1 = W_2 \kappa_2 = C$. Hat man den Wider-

stand W_2 , den eine Flüssigkeit von bekanntem κ_2 in dem Gefäss giebt, bestimmt, so kennt man das Produkt und kann die unbekannte spezifische Leitfähigkeit κ_1 aus dem gemessenen Widerstande W_1

nach der Gleichung $\kappa_1 = \frac{1}{W_1} (W_2 \kappa_2)$ berechnen. Das Produkt

$W_2 \kappa_2$ ist der bei allen Messungen wiederkehrende Faktor: die Widerstandskapazität C des Gefässes. Man kann diese Grösse mithin als den Widerstand auffassen, den eine Flüssigkeit von der spezifischen Leitfähigkeit Eins darin geben würde, oder auch als diejenige spezifische Leitfähigkeit, welche eine Flüssigkeit haben muss, um in diesem Gefäss den Widerstand von 1 Ohm zu haben.

Als Aichflüssigkeiten dienen Lösungen, die sich leicht genügend, genau darstellen lassen und deren spezifische Leitfähigkeit genügend bekannt ist. Am geeignetsten sind Lösungen von Chlorkalium. Enthält eine Lösung bei 18° 74.60 g KCl (also 74.57 g in Luft mit Messinggewichten gewogen) in v Litern, so ist ihre spezifische Leitfähigkeit in reciproken Ohm pro Centimeterprisma ¹⁾

	$v = 1$	10	50	100
$t = 0^\circ$	$\kappa = 0.0654$	0.00716	0.001522	0.000776
10°	0.0832	0.00934	0.001996	0.001019
18°	0.0983	0.01120	0.002399	0.001224
25°	0.1118	0.01289	0.002768	0.001412

Als Chlorkalium kann das käufliche „chemisch-reine“ Handelspräparat in den meisten Fällen verwendet werden. Zur Sicherheit

¹⁾ Bei genauen Messungen muss zu den Zahlen für $\frac{1}{50} \kappa$ und $\frac{1}{100} \kappa$ KCl noch die spezifische Leitfähigkeit des benutzten Wassers addiert werden.

kann es durch partielles Fällern mit Alkohol aus der wässerigen Lösung gereinigt werden. In jedem Falle wird es vor dem Abwägen durch gelindes Glühen von Feuchtigkeit befreit. Die Messung wird mit mehrfach erneuerten Portionen ausgeführt.

Die Widerstandskapazität eines aus Glas und Platin bestehenden Gefässes nimmt für eine Temperaturerhöhung von 100° um nur $1''_{100}$ ab und kann daher als von der Temperatur unabhängig betrachtet werden. Viel gefährlicher sind Änderungen der gegenseitigen Lage der Elektroden durch zufälliges Anstossen, u. s. w., wodurch Änderungen von mehreren Prozents entstehen können. Die Widerstandskapazität eines Gefässes muss daher unbedingt von Zeit zu Zeit von neuem bestimmt werden. Die Flüssigkeitsmengen, sowie die Orientierung beweglicher Elektroden zum Gefäss müssen bei allen Messungen die gleichen sein, wie bei der Kapazitätsbestimmung. (Vergl. Seite 403).

Es ist zu beachten, dass die Einheit, in der man die spezifische resp. molekulare Leitfähigkeit bestimmt, unabhängig ist von der Einheit, nach welcher der Rheostat geteilt ist, vorausgesetzt, dass man die Messungen und die Bestimmungen der Widerstandskapazität mit demselben Widerstandsatz ausführt. Die Einheit, in welcher die Messungsergebnisse ausgedrückt werden, hängt ausschliesslich von dem Zahlenwert, welchen man für die spez. Leitfähigkeit der Eichflüssigkeit annimmt, ab.

Wird bei der Anordnung Fig. 291 die (korrigierte) Drahtlänge ad mit a , bd mit b bezeichnet, so ist der Widerstand des gefüllten Gefässes, wenn R der im Rheostaten eingeschaltete Widerstand ist,

$W = R \frac{b}{a}$, die spezifische Leitfähigkeit somit

$$\kappa = \frac{C}{W} = C \frac{a}{b \cdot R}$$

und die molekulare $\mu = \varphi \cdot \kappa = \frac{\varphi \cdot C \cdot a}{R \cdot b}$.

Die Berechnung von κ und μ wird, wie ersichtlich, sehr vereinfacht, wenn R ein gerades Multiplum von C ist.

Neben der molekularen Leitfähigkeit wird vielfach die äquivalente λ benutzt. Sie ergibt sich aus der molekularen durch Division mit der Valenz, welche bei Säuren gleich der Basizität, bei Basen gleich der Acidität, bei Salzen gleich der Zahl der in den Formeln vorkommenden sauren oder basischen Valenzen ist.

So ist die äquivalente Leitfähigkeit von Natriumnitrat $NaNO_3$ gleich der molekularen, von Chlorbaryum, $BaCl_2$, gleich der Hälfte der molekularen, von Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3$ gleich einem Sechstel.

Tabelle zur Berechnung des Verhältnisses $\frac{a}{b}$ für einen 1000 mm langen Draht.

$\frac{a}{1000 - a}$ für $a = 1$ bis $a = 999$.

<i>a</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
00	0.0000	0010	0020	0030	0040	0050	0060	0071	0081	0091
01	0101	0111	0122	0132	0142	0152	0163	0173	0183	0194
02	0204	0215	0225	0235	0246	0256	0267	0278	0288	0299
03	0309	0320	0331	0341	0352	0363	0373	0384	0395	0406
04	0417	0428	0438	0449	0460	0471	0482	0493	0504	0515
05	0526	0537	0549	0560	0571	0582	0593	0605	0616	0627
06	0638	0650	0661	0672	0684	0695	0707	0718	0730	0741
07	0753	0764	0776	0788	0799	0811	0823	0834	0846	0858
08	0870	0881	0893	0905	0917	0929	0941	0953	0965	0977
09	0989	1001	1013	1025	1038	1050	1062	1074	1087	1099
10	0.1111	1124	1136	1148	1161	1173	1186	1198	1211	1223
11	1236	1249	1261	1274	1287	1299	1312	1325	1338	1351
12	1364	1377	1390	1403	1416	1429	1442	1455	1468	1481
13	1494	1508	1521	1534	1547	1561	1574	1588	1601	1614
14	1628	1641	1655	1669	1682	1696	1710	1723	1737	1751
15	1765	1779	1792	1806	1820	1834	1848	1862	1877	1891
16	1905	1919	1933	1947	1962	1976	1990	2005	2019	2034
17	0.2048	2063	2077	2092	2107	2121	2136	2151	2166	2180
18	2195	2210	2225	2240	2255	2270	2285	2300	2315	2331
19	2346	2361	2376	2392	2407	2422	2438	2453	2469	2484
20	2500	2516	2531	2547	2563	2579	2595	2610	2626	2642
21	2658	2674	2690	2707	2723	2739	2755	2771	2788	2804
22	2821	2837	2854	2870	2887	2903	2920	2937	2953	2970
23	2987	3004	3021	3038	3055	3072	3089	3106	3123	3141
24	0.3158	3175	3193	3210	3228	3245	3263	3280	3298	3316
25	3333	3351	3369	3387	3405	3423	3441	3459	3477	3495
26	3514	3532	3550	3569	3587	3605	3624	3643	3661	3680
27	3699	3717	3736	3755	3774	3793	3812	3831	3850	3870
28	3889	3908	3928	3947	3967	3986	4006	4025	4045	4065
29	0.4085	4104	4124	4144	4164	4184	4205	4225	4245	4265

<i>a</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
30	4286	4306	4327	4347	4368	4389	4409	4430	4451	4472
31	4493	4514	4535	4556	4577	4599	4620	4641	4663	4684
32	4706	4728	4749	4771	4793	4815	4837	4859	4881	4903
33	4925	4948	4970	4993	5015	5038	5060	5083	5106	5129
34	0.5152	5175	5198	5221	5244	5267	5291	5314	5337	5361
35	5385	5408	5432	5456	5480	5504	5528	5552	5576	5601
36	5625	5650	5674	5699	5723	5748	5773	5798	5823	5848
37	5873	5898	5924	5949	5974	6000	6026	6051	6077	6103
38	0.6129	6155	6181	6208	6234	6260	6287	6313	6340	6367
39	6393	6420	6447	6475	6502	6529	6556	6584	6611	6639
40	6667	6695	6722	6750	6779	6807	6835	6863	6892	6921
41	6949	6978	7007	7036	7065	7094	7123	7153	7182	7212
42	0.7241	7271	7301	7331	7361	7391	7422	7452	7483	7513
43	7544	7575	7606	7637	7668	7699	7731	7762	7794	7825
44	7857	7889	7921	7953	7986	8018	8051	8083	8116	8149
45	0.8182	8215	8248	8282	8315	8349	8382	8416	8450	8484
46	8519	8553	8587	8622	8657	8692	8727	8762	8797	8832
47	8868	8904	8939	8975	9011	9048	9084	9121	9157	9194
48	0.9231	9268	9305	9342	9380	9418	9455	9493	9531	9570
49	9608	9646	9685	9724	9763	9802	9841	9881	9920	9960
50	1.000	1.004	1.008	1.012	1.016	1.020	1.024	1.028	1.033	1.037
51	1.041	1.045	1.049	1.053	1.058	1.062	1.066	1.070	1.075	1.079
52	1.083	1.088	1.092	1.096	1.101	1.105	1.110	1.114	1.119	1.123
53	1.128	1.132	1.137	1.141	1.146	1.151	1.155	1.160	1.165	1.169
54	1.174	1.179	1.183	1.188	1.193	1.198	1.203	1.208	1.212	1.217
55	1.222	1.227	1.232	1.237	1.242	1.247	1.252	1.257	1.262	1.268
56	1.273	1.278	1.283	1.288	1.294	1.299	1.304	1.309	1.315	1.320
57	1.326	1.331	1.336	1.342	1.347	1.353	1.358	1.364	1.370	1.375
58	1.381	1.387	1.392	1.398	1.404	1.410	1.415	1.421	1.427	1.433
59	1.439	1.445	1.451	1.457	1.463	1.469	1.475	1.481	1.488	1.494
60	1.500	1.506	1.513	1.519	1.525	1.532	1.538	1.545	1.551	1.558
61	1.564	1.571	1.577	1.584	1.591	1.597	1.604	1.611	1.618	1.625
62	1.632	1.639	1.646	1.653	1.660	1.667	1.674	1.681	1.688	1.695
63	1.703	1.710	1.717	1.725	1.732	1.740	1.747	1.755	1.762	1.770
64	1.778	1.786	1.793	1.801	1.809	1.817	1.825	1.833	1.841	1.849
65	1.857	1.865	1.874	1.882	1.890	1.899	1.907	1.915	1.924	1.933
66	1.941	1.950	1.959	1.967	1.976	1.985	1.994	2.003	2.012	2.021
67	2.030	2.040	2.049	2.058	2.067	2.077	2.086	2.096	2.106	2.115
68	2.125	2.135	2.145	2.155	2.165	2.175	2.185	2.195	2.205	2.215
69	2.226	2.236	2.247	2.257	2.268	2.279	2.289	2.300	2.311	2.322

<i>a</i>	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	2.333	2.344	2.356	2.367	2.378	2.390	2.401	2.413	2.425	2.436
71	2.448	2.460	2.472	2.484	2.497	2.509	2.521	2.534	2.546	2.559
72	2.571	2.584	2.597	2.610	2.623	2.636	2.650	2.663	2.676	2.690
73	2.704	2.717	2.731	2.745	2.759	2.774	2.788	2.802	2.817	2.831
74	2.846	2.861	2.876	2.891	2.906	2.922	2.937	2.953	2.968	2.984
75	3.000	3.016	3.032	3.049	3.065	3.082	3.098	3.115	3.132	3.149
76	3.167	3.184	3.202	3.219	3.237	3.255	3.274	3.292	3.310	3.329
77	3.348	3.367	3.386	3.405	3.425	3.444	3.464	3.484	3.505	3.525
78	3.545	3.566	3.587	3.608	3.630	3.651	3.673	3.695	3.717	3.739
79	3.762	3.785	3.808	3.831	3.854	3.878	3.902	3.926	3.950	3.975
80	4.000	4.025	4.051	4.076	4.102	4.128	4.155	4.181	4.208	4.236
81	4.263	4.291	4.319	4.348	4.376	4.405	4.435	4.465	4.495	4.525
82	4.556	4.587	4.618	4.650	4.682	4.714	4.747	4.780	4.814	4.848
83	4.882	4.917	4.952	4.988	5.024	5.061	5.098	5.135	5.173	5.211
84	5.250	5.289	5.329	5.369	5.410	5.452	5.494	5.536	5.579	5.623
85	5.667	5.711	5.757	5.803	5.849	5.897	5.944	5.993	6.042	6.092
86	6.143	6.194	6.246	6.299	6.353	6.407	6.463	6.519	6.576	6.634
87	6.692	6.752	6.813	6.874	6.937	7.000	7.065	7.130	7.197	7.264
88	7.333	7.403	7.475	7.547	7.621	7.696	7.772	7.850	7.929	8.009
89	8.091	8.174	8.259	8.346	8.434	8.524	8.615	8.709	8.804	8.901
90	9.000	9.101	9.204	9.309	9.417	9.526	9.638	9.753	9.870	9.989
91	10.11	10.33	10.36	10.49	10.63	10.77	10.90	11.05	11.20	11.35
92	11.50	11.66	11.82	11.99	12.16	12.33	12.51	12.70	12.89	13.08
93	13.29	13.49	13.71	13.93	14.15	14.38	14.63	14.87	15.13	15.39
94	15.67	15.95	16.24	16.54	16.86	17.18	17.52	17.87	18.23	18.61
95	19.00	19.41	19.83	20.28	20.74	21.22	21.73	22.26	22.81	23.39
96	24.00	24.64	25.32	26.03	26.78	27.57	28.41	29.30	30.25	31.26
97	32.33	33.48	34.71	36.04	37.46	39.00	40.67	42.48	44.45	46.62
98	49.00	51.6	54.6	57.8	61.5	65.7	70.4	75.9	82.3	89.9
99	99.0	110	124	142	166	199	249	332	499	999

Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante. Nach Arrhenius¹⁾ ist der Dissoziationsgrad, d. h. der in Ionen zerfallene Bruchteil α eines gelösten Elektrolyten gleich dem Verhältnis der molekularen Leitfähigkeit μ_v bei der gegebenen Verdünnung v zu dem Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit μ_∞ bei unendlicher Verdünnung also $= \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$. Über die Berechnung des Dissoziationsgrades

¹⁾ Zeitschr. physik. Chem. 1, 631 (1887), daselbst 37, 315 (1901), dagegen Nernst, daselbst 38, 487 (1901).

in Salzgemengen vergl. Mac Gregor, Zeitschr. physik. Chem. 33, 529 (1900), Arrhenius, daselbst 31, 197 (1899).

Bei mässig dissoziierten binären Elektrolyten insbesondere bei sehr vielen Säuren lässt sich die Änderung des Dissoziationsgrades resp. der molekularen Leitfähigkeit mit der Verdünnung durch die Formel¹⁾

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{\left(\frac{\mu_v}{\mu_\infty}\right)^2}{1 - \frac{\mu_v}{\mu_\infty}} = \frac{\mu_v^2}{\mu_\infty (\mu_\infty - \mu_v)} = k \cdot v$$

darstellen, wo v das Molekularvolum, k eine Konstante ist.

Da diese Konstante k mit der Konstitution der betreffenden Säure eng zusammenhängt und ein zahlenmässiger Ausdruck für die „Stärke“ der Säure ist, so hat ihre Bestimmung erhebliches Interesse. Schwache mehrbasische Säuren spalten zunächst nur ein Wasserstoffion ab, so dass sie sich der obigen Beziehung gegenüber wie einbasische Säuren verhalten.

Die Grösse μ_v wird nach Anleitung des vorigen Abschnittes bestimmt; über die Ermittlung von μ_∞ siehe den nächsten Abschnitt.

Das Volum v pflegt man in Litern auszudrücken. Da auch dann noch k meist einen sehr kleinen Wert hat, so ist es üblich geworden, $K = 100 k$ als Dissoziationskonstante oder besser Dissoziationskoeffizient zu bezeichnen. Für Essigsäure ist $K=0.00180$ für Benzoësäure $0.0060^2)$.

Bei der praktischen Ausführung solcher Bestimmungen misst man nicht nur die molekulare Leitfähigkeit einer einzigen Lösung, sondern die einer ganzen Reihe von Verdünnungen, die man am zweckmässigsten im Widerstandsgefäss selbst herstellt. Hierzu eignet sich am besten die Form Fig. 294, S. 401.

Man bestimmt mittelst einer titrierten Barytlösung (s. w. u. Kapitel Chemische Dynamik) den Gehalt einer verdünnten Lösung der fraglichen Säure. Die Lösung soll nicht mehr als $\frac{1}{10}$ Mol im Liter enthalten und wird zweckmässig auf eine runde Verdünnung

¹⁾ Über analoge rein empirische Formeln bei stark dissoziierten Elektrolyten siehe bei Bancroft, Zeitschr. physik. Chem. 31, 188 (1899), wo Arbeiten von Storch, Rudolphi, Van't Hoff, Kohlrausch zitiert. Ferner Kohlrausch, Ber. Berl. Akad. 1900, 1902.

²⁾ Eine Zusammenstellung von vielen Werten K für verschiedene Säuren findet sich in dem Seite 395 citierten Werke von Kohlrausch und Holborn Seite 176.

gebracht. In das Wasserbad des Leitfähigkeitsapparates bringt man einen kleinen Vorrat von „Leitfähigkeitswasser“ (s. w. u.) (100 bis 200 ccm) in einer mit Blei beschwerten nach S. 403 ausgedämpften Flasche, um es auf 25° vorzuwärmen, und misst von der ebenfalls vorgewärmten Säurelösung in das trockene Widerstandsgefäß 20 ccm. Nach dem Einstellen der trockenen Elektroden¹⁾ dauert es etwa 5 Minuten, bis die Lösung die Temperatur des Bades angenommen hat. Man ermittelt inzwischen, welchen Widerstand man einschalten muss, damit der Schlitten ungefähr auf die Mitte der Brücke gelangt, und führt nach erfolgtem Temperatúrausgleich die Messung aus.

Alsdann werden mit einer besonderen auf „Aufnahme“ kalibrierten Pipette 10 ccm der Säurelösung aus dem Leitfähigkeitsgefäß entfernt und mittelst einer auf „Ausfluss“ graduierten Pipette 10 ccm des vorgewärmten Wassers hineingebracht. Es wird gut durch (vorsichtiges!) Bewegen der Elektroden gemischt, und nach 3 bis 5 Minuten eine neue Ablesung gemacht. Man achtet dabei, dass keine Luftblasen zwischen die Elektroden gelangen. Dann werden wieder mit der ersten Pipette 10 ccm der Lösung aus dem Widerstandsgefäß entfernt und mittelst der zweiten durch 10 ccm Wasser ersetzt, worauf wieder eine Bestimmung erfolgt, und so fort, bis die Lösung verdünnter als ein Mol auf 1000 Liter geworden ist, wo keine genauen Messungen mehr möglich sind. Das Heraus- und Hinein-pipettieren kann ausgeführt werden, ohne dass das Leitfähigkeitsgefäß aus dem Träger genommen wird. Hierzu ist im Deckel ein besonderes Loch zum Einführen der Pipette vorgesehen. Damit der Pipettenschnabel die Elektroden nicht berührt, was zu groben Fehlern führen könnte, wird auf ihn ein Gummirohr oder Kork gesteckt, der sich auf den Rand des Einführungsloches stützt. Vergl. Fig. 305, Seite 404.

Die beiden für diese Verdünnungen erforderlichen Pipetten, von denen die eine nur für Wasser zu benutzen ist, um jeder Verunreinigung desselben vorzubeugen, müssen besonders ausgewogen werden, und zwar die Wasserpipette so, dass sie beim Auslauf gerade 10 ccm hergiebt, während die andere, nachdem sie etwa 5 Minuten auf Filtrierpapier gestanden hat, beim Aufsaugen bis zum Strich 10 ccm einnehmen muss.

Die „Ausfluss“-Pipette wird nach Seite 134 hergestellt. Ganz

¹⁾ Man trocknet die gut ausgewaschenen Elektroden durch vorsichtiges Fächeln über einer Flamme, nachdem man die Hauptmenge des anhaftenden Wassers durch vorsichtiges Berühren des Randes der Elektroden mit Fliesspapier entfernt hat.

ähnlich kann die „Aufnahme“-Pipette geaicht werden: man saugt die Pipette voll, lässt ablaufen, bläst aus und lässt 5 Minuten auf Fließpapier stehen. Mit dieser „trockenen“ Pipette wird Wasser aus einem gewogenen in einem Wägegläschen befindlichen Vorrat von ca. 20 ccm bis zur unteren, und dann nach Wiederholung der Operationen bis zur oberen Marke aufgenommen; die aufgenommenen Wassermengen ergeben sich aus dem Gewichtsverlust des Wasservorrats. Die Berechnung der Lage der Marke geschieht nach Seite 134.

Geprüft werden die Pipetten, indem man aus einem tarierten Gläschen mit Wasser einigemal mit der Aufnahmepipette Wasser entnimmt und es ebenso häufig mit der Ausflusspipette ersetzt: das Gewicht muss auf 1—2 Centigramme unverändert bleiben.

Wegen des erheblichen Einflusses, den Kohlensäure auf die Leitfähigkeit verdünnter Lösungen ausübt, muss das Ausblasen des letzten Tropfens der Ausflusspipetten in das Leitfähigkeitsgefäß durch einen Gummiball geschehen; bläst man mit dem Munde, so muss ein Natronkalkröhrchen vorgelegt werden. Einfacher ist daher die Seite 133 beschriebene Methode des Erwärmens des Pipettenkörpers mit der Hand. Endlich kann man die Ausflusspipette auf freien Ausfluss in die Luft graduieren, was indes nicht ganz so genau ist.

Bestimmung des Grenzwertes der molekularen Leitfähigkeit. Der Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit lässt sich nur bei neutralen Alkalisalzen starker einwertiger Säuren annähernd experimentell bestimmen, jedoch macht auch hier das Arbeiten in den grossen Verdünnungen wegen des Einflusses der Verunreinigungen des Wassers erhebliche Schwierigkeiten. Es ist daher bequemer, den Grenzwert aus Messungen an mässig verdünnten Lösungen graphisch oder rechnerisch zu extrapolieren.

Bei der graphischen Extrapolation werden die äquivalenten Leitfähigkeiten λ (nach Abzug einer Konstante, um Papier zu sparen) als Abscissen, die Kubikwurzeln aus der Äquivalent-

Konzentration $\frac{1}{\sqrt[3]{v}}$ als Ordinaten in Millimeterpapier eingetragen

[Kohlrausch, Wied. Ann. **26**, 161 (1885)]. Man legt durch die Punkte (im Gebiet von etwa $v = 20$ bis $v = 1000$) eine gerade Linie, die bis zum Schnittpunkt mit der Ordinatenachse verlängert wird. Von den so gefundenen Werten wird die Zahl 3 (bei 18°) resp. 3.5 (bei 25°) abgezogen.

Der rechnerischen Extrapolation liegt folgende

empirische Regel zu Grunde: Ist n das Produkt der Wertigkeiten von Anion und Kation, so ist der Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit $\lambda_{\infty} = \lambda_v + nC_v$, wo C eine Konstante ist, die von der Verdünnung v abhängt, nicht aber von der speziellen Natur des Salzes. Vergl. Bredig, Zeitschr. physik. Chem. 13, 191 (1894).

Bei 25° hat die Konstante C folgende Werte:

$v = 32$	64	128	256	512	1024
$C = (13)$	(10)	8	6	4	2.5

Beide Extrapolationsverfahren sind nur auf einigermaßen stark dissoziierte, wenig hydrolysierte (s. w. u.) Elektrolyten anwendbar. Bei schwach dissoziierten Elektrolyten bestimmt man den Grenzwert durch Addition der Leitfähigkeit der Ionen. Die Leitfähigkeit unbekannter Ionen ermittelt man aus stark dissoziierten Verbindungen (Alkalisalzen, Nitraten, Chloraten, weniger gut aus Chloriden oder Sulfaten).

Die Leitfähigkeit der wichtigsten Ionen sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

	H^{\cdot}	K^{\cdot}	Na^{\cdot}	Ag^{\cdot}	OH'	NO_3'	ClO_3'	Cl'	$\frac{1}{2}SO_4''$
18°	314	64.5	43.5	54.5	174	62.0	57.0	65.5	69
25°	347	74.0	51.0	63.0	196	71.0	65.5	75.5	80

(Kohlrausch, Ber. Berl. Akad. 1901, 1026, wo Grenzwerte zahlreicher Ionen, sowie deren Temperaturkoeffizienten. Kohlrausch setzt $H_{18} = 318$, $H_{25} = 352$; doch scheint dieser Wert zu gross zu sein.)

Den Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit schwacher einbasischer Säuren bestimmt man z. B. aus dem Grenzwert ihres Natriumsalzes, indem man die Leitfähigkeit des Natriumions (43.5 bei 18° , 51.0 bei 25°) abzieht und die Leitfähigkeit des Wasserstoffions (314 bei 18° , 347 bei 25°) hinzuaddiert. Auf schwache mehrbasische Säuren ist das obige Verfahren nicht anwendbar. In solchen Fällen, insbesondere bei organischen Säuren kann man nach einer von Ostwald gefundenen Regel den Grenzwert aus der Anzahl Atome schätzen.

Bei 25° beträgt der Grenzwert für

Säuren mit 12 Atomen	$\mu_{\infty} = 383$
„ „ 15	„ $\mu_{\infty} = 380$
„ „ 18	„ $\mu_{\infty} = 378$
„ „ 22	„ $\mu_{\infty} = 376$
„ „ 25	„ $\mu_{\infty} = 375$
„ „ 30	„ $\mu_{\infty} = 374$

Essigsäure hat $\mu_{\infty} = 389$, Propionsäure 384, Benzoësäure 381¹⁾.

Tabelle über $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$. Um bei häufigen Bestimmungen die etwas umständliche Berechnung der Konstante k zu vereinfachen, ist nachstehend eine Tabelle über die Funktion $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ für $\alpha = 0.0100$ bis 0.0999 und für 0.100 bis 0.999 gegeben. Mit α ist die Grösse $\frac{\mu_v}{\mu_{\infty}}$ also der Dissoziationsgrad bezeichnet. In der Tabelle sind nur vier geltende Ziffern angegeben; die Stellung des Punktes ist folgende:

$\alpha = 0.010$	$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} =$	0.0001010
0.0312		0.001005
0.0952		0.01002
0.271		0.1007
0.691		1.006
0.917		10.13
0.991		109.1

Hiernach ist die Tabelle leicht zu benützen. Hat man z. B. $\alpha = 0.322$ gefunden, so ist die zugehörige Zahl 1529, und da 0.322 zwischen 0.271 und 0.691 liegt, so ist $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = 0.1529$.

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.010	1010	1030	1051	1072	1093	1114	1136	1157	1179	1201
11	1223	1246	1268	1291	1315	1337	1361	1385	1408	1433
12	1457	1482	1507	1532	1557	1582	1608	1633	1659	1686
13	1712	1739	1765	1792	1820	1847	1875	1903	1931	1959
14	1987	2016	2045	2074	2104	2133	2163	2193	2223	2253
15	2284	2314	2345	2376	2408	2440	2473	2505	2537	2569
16	2602	2635	2668	2706	2734	2768	2802	2836	2871	2905
17	2940	2975	3010	3046	3081	3118	3154	3190	3226	3262
18	3299	3336	3373	3411	3449	3487	3525	3563	3602	3641
19	3680	3719	3758	3798	3838	3878	3918	3958	3999	4040

¹⁾ Die von Ostwald und seinen Schülern benutzten Zahlen müssen zwecks Reduktion auf reziproke Ohm mit dem Faktor 1.066 multipliziert werden.

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.020	4082	4123	4164	4206	4248	4290	4333	4376	4418	4461
21	4505	4548	4591	4635	4680	4724	4759	4813	4858	4903
22	4949	4994	5041	5087	5133	5179	5226	5273	5320	5367
23	5415	5462	5510	5558	5607	5655	5704	5753	5802	5852
24	5902	5952	6002	6052	6103	6154	6204	6256	6307	6358
25	6410	6462	6514	6567	6619	6672	6725	6778	6832	6886
26	6940	6995	7049	7104	7159	7213	7269	7324	7380	7436
27	7492	7548	7605	7662	7719	7777	7834	7892	7949	8007
28	8066	8124	8183	8242	8301	8360	8420	8478	8538	8599
29	8661	8721	8782	8844	8905	8966	9028	9090	9152	9215
0.030	9278	9341	9404	9467	9531	9595	9659	9723	9788	9852
31	9917	9982	1005	1011	1017	1025	1031	1038	1044	1051
32	1057	1063	1070	1077	1084	1091	1098	1104	1111	1118
33	1125	1132	1138	1146	1153	1160	1167	1174	1181	1188
34	1196	1204	1212	1219	1226	1233	1241	1248	1255	1263
35	1270	1277	1285	1292	1300	1307	1314	1322	1330	1337
36	1345	1352	1360	1368	1375	1383	1391	1398	1406	1414
37	1422	1430	1438	1446	1454	1462	1470	1478	1486	1494
38	1502	1510	1518	1526	1534	1543	1551	1559	1567	1575
39	1583	1592	1600	1608	1616	1625	1633	1642	1650	1658
0.040	1667	1675	1684	1692	1701	1710	1718	1727	1736	1744
41	1753	1762	1770	1779	1788	1797	1805	1814	1823	1832
42	1841	1850	1859	1868	1877	1886	1895	1904	1913	1922
43	1932	1941	1950	1959	1968	1978	1987	1996	2005	2015
44	2024	2034	2043	2053	2062	2071	2081	2090	2100	2110
45	2119	2129	2139	2149	2159	2168	2178	2188	2198	2208
46	2217	2227	2237	2247	2257	2267	2277	2287	2297	2307
47	2317	2327	2337	2347	2357	2368	2379	2389	2399	2409
48	2420	2430	2440	2450	2461	2471	2482	2492	2503	2513
49	2524	2534	2545	2555	2566	2577	2587	2599	2610	2620
0.050	2631	2642	2653	2663	2674	2685	2696	2707	2718	2729
51	2741	2752	2763	2774	2785	2796	2807	2818	2829	2840
52	2852	2863	2874	2885	2897	2908	2919	2931	2942	2953
53	2965	2977	2989	3000	3012	3023	3035	3047	3058	3070
54	3081	3093	3105	3116	3128	3140	3152	3164	3176	3187
55	3199	3211	3223	3235	3248	3260	3272	3284	3296	3308
56	3321	3333	3345	3357	3370	3383	3395	3407	3419	3432
57	3444	3457	3469	3481	3494	3507	3520	3532	3545	3558
58	3570	3583	3595	3608	3621	3634	3647	3660	3673	3686
59	3699	3711	3724	3737	3751	3764	3777	3790	3803	3816

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.060	3830	3843	3856	3870	3883	3896	3910	3923	3936	3950
61	3963	3977	3990	4004	4017	4030	4044	4057	4071	4084
62	4098	4111	4125	4139	4153	4166	4180	4194	4208	4222
63	4236	4250	4264	4278	4292	4306	4320	4334	4348	4362
64	4376	4391	4405	4419	4434	4448	4462	4477	4491	4505
65	4519	4534	4548	4563	4577	4592	4606	4621	4635	4650
66	4664	4679	4694	4708	4723	4738	4752	4767	4782	4796
67	4811	4826	4841	4856	4871	4886	4901	4916	4931	4946
68	4961	4976	4992	5007	5023	5038	5054	5069	5085	5100
69	5115	5130	5146	5161	5177	5192	5208	5223	5239	5254
0.070	5269	5284	5300	5316	5331	5347	5362	5378	5394	5410
71	5426	5442	5458	5474	5490	5506	5522	5538	5554	5570
72	5586	5602	5619	5636	5652	5668	5685	5701	5717	5733
73	5749	5766	5782	5799	5815	5832	5848	5865	5881	5898
74	5914	5931	5947	5964	5981	5997	6014	6031	6047	6064
75	6081	6098	6115	6132	6149	6166	6183	6200	6217	6234
76	6251	6268	6286	6303	6320	6338	6355	6372	6390	6407
77	6424	6442	6459	6477	6494	6512	6529	6547	6564	6582
78	6599	6617	6634	6652	6670	6687	6705	6723	6740	6758
79	6776	6794	6812	6829	6847	6865	6883	6901	6919	6937
0.080	6955	6973	6992	7010	7029	7047	7066	7084	7103	7121
81	7139	7158	7176	7197	7215	7234	7252	7270	7288	7307
82	7325	7344	7362	7381	7400	7418	7437	7456	7475	7494
83	7513	7532	7551	7570	7589	7608	7627	7646	7665	7684
84	7703	7722	7741	7761	7780	7799	7819	7838	7857	7876
85	7896	7916	7935	7955	7975	7994	8014	8033	8053	8072
86	8092	8112	8131	8151	8171	8190	8210	8230	8250	8270
87	8290	8310	8330	8350	8370	8391	8411	8431	8451	8471
88	8491	8511	8532	8552	8572	8593	8613	8633	8654	8674
89	8695	8715	8736	8757	8777	8798	8819	8839	8860	8881
0.090	8901	8922	8942	8963	8984	9005	9026	9047	9068	9089
91	9110	9131	9152	9173	9195	9216	9237	9258	9280	9301
92	9322	9343	9365	9386	9408	9429	9451	9472	9494	9515
93	9536	9557	9579	9601	9622	9644	9666	9687	9709	9731
94	9753	9775	9796	9818	9840	9862	9884	9906	9928	9950
95	9972	9994	1002	1004	1006	1008	1011	1013	1015	1017
96	1020	1022	1024	1027	1029	1031	1033	1036	1038	1040
97	1042	1044	1047	1049	1051	1054	1056	1058	1060	1063
98	1065	1067	1069	1072	1074	1076	1079	1081	1083	1086
99	1088	1090	1092	1095	1097	1099	1101	1104	1106	1109

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.10	1111	1135	1159	1183	1207	1232	1257	1282	1308	1333
11	1360	1386	1413	1440	1467	1494	1522	1550	1579	1607
12	1636	1666	1695	1725	1755	1786	1817	1848	1879	1911
13	1943	1975	2007	2040	2073	2107	2141	2175	2209	2244
14	2279	2314	2350	2386	2422	2459	2496	2533	2571	2609
15	2647	2686	2725	2764	2803	2843	2883	2924	2965	3006
16	3048	3090	3132	3174	3217	3261	3304	3348	3392	3437
17	3482	3527	3573	3619	3665	3712	3759	3807	3855	3903
18	3951	4000	4049	4099	4149	4199	4250	4301	4353	4403
19	4457	4509	4562	4616	4670	4724	4778	4833	4888	4944
0.20	5000	5056	5113	5171	5228	5286	5345	5403	5463	5522
21	5582	5643	5704	5765	5826	5889	5951	6014	6077	6141
22	6205	6270	6335	6400	6466	6532	6599	6666	6734	6802
23	6870	6939	7008	7078	7148	7219	7290	7362	7434	7506
24	7579	7652	7726	7800	7875	7950	8026	8102	8179	8256
25	8333	8411	8490	8569	8648	8728	8809	8890	8971	9053
26	9135	9218	9301	9385	9470	9554	9640	9726	9812	9899
27	9986	1007	1016	1025	1034	1043	1052	1061	1070	1080
28	1089	1099	1108	1117	1127	1136	1146	1155	1165	1175
29	1185	1194	1204	1214	1224	1234	1245	1255	1265	1275
0.30	1286	1296	1307	1317	1328	1339	1349	1360	1371	1382
31	1393	1404	1415	1426	1437	1449	1460	1471	1483	1494
32	1506	1518	1529	1541	1553	1565	1577	1589	1601	1613
33	1625	1638	1650	1663	1675	1688	1700	1713	1726	1739
34	1752	1765	1778	1791	1804	1817	1831	1844	1857	1871
35	1885	1898	1912	1926	1940	1954	1968	1982	1996	2011
36	2025	2040	2054	2068	2083	2098	2113	2128	2143	2158
37	2173	2188	2203	2219	2234	2250	2266	2281	2297	2313
38	2329	2345	2361	2378	2394	2410	2427	2443	2460	2477
39	2493	2510	2527	2545	2562	2579	2596	2614	2631	2649
0.40	2667	2685	2702	2720	2739	2757	2775	2793	2812	2830
41	2849	2868	2387	2906	2925	2944	2963	2983	3002	3022
42	3041	3061	3081	3101	3121	3141	3162	3182	3203	3223
43	3244	3265	3286	3307	3328	3349	3371	3392	3414	3435
44	3457	3479	3501	3523	3546	3568	3591	3613	3636	3659
45	3682	3705	3728	3752	3775	3799	3822	3846	3870	3894
46	3919	3943	3967	3992	4017	4042	4067	4092	4117	4142
47	4168	4194	4219	4245	4271	4298	4324	4351	4377	4404
48	4431	4458	4485	4512	4540	4568	4595	4613	4651	4680
49	4708	4736	4765	4794	4823	4852	4881	4911	4940	4970

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.50	5000	5030	5060	5091	5121	5152	5183	5214	5245	5277
51	5308	5340	5372	5404	5436	5469	5501	5534	5567	5600
52	5633	5667	5701	5734	5768	5803	5837	5871	5906	5941
53	5977	6012	6048	6083	6119	6155	6192	6228	6265	6302
54	6339	6377	6414	6452	6490	6528	6566	6605	6644	6683
55	6722	6762	6801	6841	6882	6922	6963	7003	7044	7086
56	7127	7169	7211	7253	7296	7339	7382	7425	7468	7512
57	7556	7600	7645	7689	7734	7779	7825	7871	7917	7963
58	8010	8056	8103	8151	8199	8246	8295	8343	8392	8441
59	8490	8540	8590	8640	8691	8741	8792	8844	8896	8948
0.60	9000	9053	9106	9159	9213	9267	9321	9375	9430	9485
61	9541	9597	9653	9710	9767	9824	9882	9940	9998	1006
62	1012	1018	1024	1030	1036	1042	1048	1054	1060	1066
63	1073	1079	1085	1092	1098	1105	1111	1118	1124	1131
64	1138	1145	1151	1158	1165	1172	1179	1186	1193	1200
65	1207	1214	1222	1229	1236	1244	1251	1258	1266	1274
66	1281	1289	1297	1304	1312	1320	1328	1336	1344	1352
67	1360	1369	1377	1385	1393	1402	1410	1419	1428	1436
68	1445	1454	1463	1473	1482	1491	1499	1508	1517	1526
69	1536	1545	1555	1564	1574	1583	1593	1603	1613	1623
0.70	1633	1643	1654	1664	1674	1685	1695	1706	1717	1727
71	1738	1749	1760	1771	1783	1794	1805	1817	1828	1840
72	1851	1863	1875	1887	1899	1911	1924	1936	1949	1961
73	1974	1987	1999	2012	2025	2039	2052	2065	2079	2092
74	2106	2120	2134	2148	2162	2177	2191	2206	2220	2235
75	2250	2265	2280	2296	2311	2327	2342	2358	2374	2390
76	2407	2423	2440	2456	2473	2490	2508	2525	2542	2560
77	2578	2596	2614	2632	2651	2669	2688	2707	2727	2746
78	2766	2785	2805	2825	2846	2866	2887	2908	2929	2950
79	2972	2994	3016	3038	3060	3083	3106	3129	3153	3176
0.80	3200	3224	3249	3273	3298	3323	3348	3374	3400	3427
81	3453	3480	3507	3535	3562	3590	3619	3648	3677	3706
82	3736	3766	3796	3827	3858	3889	3921	3953	3986	4019
83	4052	4086	4120	4155	4190	4225	4262	4298	4335	4372
84	4410	4448	4487	4526	4566	4606	4648	4689	4731	4773
85	4816	4860	4905	4950	4995	5042	5088	5136	5184	5233
86	5283	5333	5384	5436	5489	5542	5597	5652	5708	5765
87	5822	5881	5941	6001	6063	6125	6189	6253	6319	6386
88	6453	6522	6593	6664	6737	6811	6886	6963	7041	7120
89	7201	7283	7367	7453	7540	7629	7719	7812	7906	8002

α	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0.90	8100	8200	8302	8406	8513	8621	8732	8846	8962	9080
91	9201	9324	9452	9581	9714	9850	9989	1013	1028	1043
92	1058	1074	1090	1107	1123	1141	1158	1177	1196	1215
93	1236	1256	1277	1299	1321	1345	1369	1393	1419	1445
94	1473	1501	1530	1560	1592	1624	1658	1692	1728	1766
95	1805	1846	1888	1933	1979	2027	2077	2130	2185	2244
96	2304	2368	2436	2506	2582	2660	2744	2833	2928	3029
97	3136	3251	3374	3507	3649	3803	3970	4150	4347	4564
98	4802	5005	5358	5684	6052	6468	6945	7493	8134	8892
99	9801	1091	1230	1409	1647	1980	2480	3313	4980	9980

Reines Wasser. Je reiner Wasser ist, um so geringer ist seine spezifische Leitfähigkeit. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten bekannten Wassers beträgt annähernd 0.4×10^{-7} , d. h. ein Würfel von einem Centimeter Seite hat zwischen zwei parallelen Seitenflächen einen Widerstand von 2.5×10^7 Ohm. So reines Wasser ist nur durch Destillation in der Luftleere herstellbar und lässt sich nicht aufbewahren, ohne schnell durch Aufnahme fremder Stoffe aus der Luft oder den Gefäßen an Leitfähigkeit zuzunehmen¹⁾.

Für die Zwecke der Messung von Leitfähigkeiten ist die Beschaffung von reinem Wasser eine wichtige Angelegenheit²⁾. Man erhält es am besten durch Destillation eines möglichst ammoniakfreien Ausgangsmaterials (Quell-, nicht Flusswasser), unter Zusatz von etwas Barythydrat, um die Kohlensäure zu binden. Mit einem einigermaßen rationell konstruierten, insbesondere mit Tropfenfänger versehenen Destillierapparat erhält man ohne weitere Vorsichtmassregel, als dass man die Destillation nicht zu schnell stattfinden lässt, leicht ein Wasser von der spezifischen Leitfähigkeit 2×10^{-6} , das für die meisten Versuche geeignet ist.

Noch sicherer ist es, das Wasser zweimal zu destillieren, und zwar das erste Mal nach Zusatz von Schwefelsäure und Permanganat und das Destillat hiervon nach Zusatz von Barythydrat. Vergl. u. a. Hulett, Zeitschr. physik. Chem. 21, 297 (1896).

Auch ohne diese Zusätze kann man durch zweimalige Destillation ein sehr brauchbares Wasser erhalten, wenn man die erste und letzte Portion des Destillats verwirft. Während der Destillation

¹⁾ Kohlrausch und Heydweiller, Zeitschr. physik. Chem. 14, 317 (1894).

²⁾ Von der Firma Kahlbaum, Berlin, wird Leitfähigkeitswasser $\kappa = 1$ bis 2×10^{-6} in den Handel gebracht. (Preis Mk. 2.50 pro Ballon von ca. 50 Litern.)

wird das übergehende Wasser von Zeit zu Zeit auf seine Leitfähigkeit untersucht, wozu man sich glatter Platinelektroden bedient. Vergl. Hantzsch, Berl. Ber. 35, 214 (1902).

Gläserne Kühler sind zu vermeiden; man verwendet solche aus Silber oder Zinn. Die Aufbewahrungsflaschen, in die das Wasser hinein destilliert, müssen aus Jenaer Geräteglas bestehen; sie werden nach Seite 403 ausgedämpft. Trotzdem nimmt die Leitfähigkeit des Wassers beim Aufbewahren allmählich zu, so dass bei sehr genauen Messungen frisch destilliertes Wasser verwendet werden muss. Vor Beginn der Destillation werden die Auffangflaschen durch Durchsaugen von Aussenluft von der stark kohlensäurehaltigen Zimmerluft befreit. Sie werden in möglichst gefülltem Zustande aufbewahrt, wobei man den über der Flüssigkeit vorhandenen Raum mit Aussenluft füllt. Die Stöpsel können mit etwas Vaseline gedichtet werden. Bei der Verwendung wird die Vorratflasche mit einem paraffinierten Korkstopfen versehen, der ausser einem ausgedämpften Heber noch ein Natronkalkrohr trägt. Die erste Portion des abfliessenden Wassers, die längere Zeit mit dem Glasheber in Berührung gestanden hat, wird verworfen.

Ein bedeutender Teil der Leitfähigkeit von gewöhnlichem destilliertem Wasser stammt von der Kohlensäure, welche in fast jedem destillierten Wasser in merklichen Mengen vorkommt. Man erkennt ihre Anwesenheit daran, dass es mit seinem gleichen Volum klaren Barytwassers versetzt, alsbald eine mehr oder weniger starke Trübung von Baryumkarbonat aufweist. Nach den Angaben von Kohlrausch¹⁾ lässt sich solches Wasser mittelst Durchsaugen von kohlensäurefreier Luft sehr verbessern, jedoch muss man hierbei sehr sorgfältig vorgehen, da zuweilen durch diese Operation das Wasser eher verschlechtert, als verbessert wird. Die durchgeleitete Luft muss, wenn möglich, von draussen stammen, da Laboratoriumsluft häufig sehr verunreinigt ist. Sie wird durch eine Waltersche Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, darauf durch zwei solche mit konzentrierter Natronlauge (oder durch ein etwa meterlanges Natronkalkrohr, das durch eine etwa 10 cm lange Watteschicht abgeschlossen ist) endlich durch eine Waltersche Waschflasche mit reinem Wasser geleitet. Längere Gummiverbindungen sind zu vermeiden. Das Durchtreten der Luft durch das Leitfähigkeitswasser soll nicht zu rasch, in kleinen Blasen stattfinden.

1) Wied. Ann. 44, 583 (1891).

Ein anderes Mittel zur Reinigung des destillierten Wassers hat Nernst¹⁾ angegeben. Man lässt das Wasser in einer grossen Flasche teilweise gefrieren, giesst den flüssigen Anteil, welcher die aufgelösten Stoffe enthält, ab und benutzt den aufgethauten Rückstand. Das Verfahren beruht darauf, dass aus verdünnten Lösungen beim Gefrieren sich reines Eis ausscheidet, während eine Lösung der fremden Stoffe, deren Gefrierpunkt niedriger liegt, flüssig bleibt.

Bei der Berechnung der molekularen Leitfähigkeit der Stoffe muss, wenn die Stoffe neutrale Salze sind, die Leitfähigkeit des Wassers abgezogen werden. Die Rechnung wird so geführt, dass man die spezifische Leitfähigkeit des Wassers w mit dem Molekularvolum v der fraglichen Lösung in Kubikcentimetern multipliziert, und das Produkt von der in gewöhnlicher Weise berechneten molekularen Leitfähigkeit abzieht. Bei einem Wasser von mittlerer Güte, dessen spezifische Leitfähigkeit 2×10^{-6} beträgt, würde die Korrektur für eine Lösung von einem Mol in 100 l oder 10^5 ccm schon 0.2 Einheiten ausmachen, für eine tausendstel normale Lösung 2 Einheiten. Da die molekulare Leitfähigkeit der Neutralsalze rund 100 beträgt, so sieht man, dass für Lösungen, die verdünnter als $\frac{1}{50}$ -normal sind, die Korrektur 0.1 % überschreitet und daher zu berücksichtigen ist.

Anders liegt die Sache bei Säuren und Basen. Hier addiert sich die Leitfähigkeit der im Wasser gelösten verunreinigenden Stoffe nicht einfach zu der der anderen, sondern es finden unter Umständen (nämlich wenn die Verunreinigung neutralisierend wirkt) auch Verminderungen der Leitfähigkeit statt. In solchen Fällen ist es am rationellsten, jede Korrektur bezüglich des Wassers zu unterlassen, wenn es sich um starke Säuren und Basen handelt. Bei schwachen Säuren vom Charakter der Essigsäure tritt auch, wenn basische Verunreinigungen vorhanden sind, keine Verminderung der Leitfähigkeit ein. In solchen Fällen mag man die Hälfte der oben angegebenen Korrektur anbringen, doch soll man in jedem Falle angeben, ob und in welcher Weise man die eigene Leitfähigkeit des Wassers berücksichtigt hat.

Bestimmung der Basicität von Säuren aus der Leitfähigkeit. Mittelst einer aus metallischem Natrium hergestellten reinen kohlensaurefreien Natronlauge (s. w. u.) stellt man sich eine $\frac{1}{2}$ -äquivalent normale Lösung des neutralen Natriumsalzes her, indem man die Säurelösung mit der etwa $\frac{1}{6}$ -normalen Natronlauge

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 120 (1891).

unter Zusatz von etwas Phenolphthalein neutralisiert und auf das erforderliche Volum verdünnt.

Hat man mehrere Säuren zu bestimmen oder ist die Säure in Wasser schwer löslich, so verfährt man bequemer folgendermassen. Man stellt die Natronlösung (mittels Bernsteinsäure oder Kaliumtetraoxalat) auf $\frac{1}{2}$ -normal ein. Von dieser Lösung werden etwa 20 ccm mit einer Spur Phenolphthalein rot gefärbt und mit der trockenen Säure versetzt, bis die Färbung verschwindet. Man filtriert durch ein kleines Filter, wobei man die ersten Tropfen weschüttet¹⁾ und neutralisiert die Lösung, die meist etwas sauer sein wird, durch vorsichtigen Zusatz der Natronlösung; doch darf die Flüssigkeit nicht alkalisch reagieren, eher spurenhalt sauer.

Man bestimmt nun die Leitfähigkeit dieser $\frac{1}{2}$ -äquivalentnormalen Natriumsalzlösung, verdünnt sie, wie S. 412 beschrieben, bis auf das Volum von 1024 l und bestimmt für jede Verdünnung die Leitfähigkeit. Berechnet man die äquivalente Leitfähigkeit für die Verdünnungen 32 l und 1024 l, und bildet den Unterschied Δ dieser

Werthe, so giebt der Quotient $n = \frac{\Delta}{10}$ die Valenz. Für einbasische Säuren liegt Δ um 10, für zweibasische um 20 u. s. w. Die Regel ist bis zu den fünfbasischen Säuren hinauf geprüft und bestätigt worden; sie ist aber insofern nicht scharf, als Δ je nach der Natur und Zusammensetzung der Säure um einige Einheiten um den Wert 10 n schwankt.

Bei Salzen sehr schwacher Säuren ist Δ wegen der Hydrolyse (s. w. u.) grösser als der Basizität der Säure entspricht.

Die Herstellung der Natronlauge aus metallischem Natrium kann auf folgende Weise geschehen. Metallisches Natrium wird von seiner Kruste befreit, in eine Platin- oder Silberschale gelegt und unter eine mit Natronkalkrohr versehene Exsiccatorglocke neben Wasser gestellt. Unter diesen Umständen geht das Natrium in einigen Tagen in Natron über, welches in Wasser gelöst wird.

Rascher kommt man zum Ziel, wenn man ein blankes Stück Natrium (bis 1 cm³) in eine Platin- oder Silberschale legt, und aus einer Pipette (oder besser einem sog. Tropfröhrchen) vorsichtig kohlensäurefreies Wasser auftropfen lässt. Jeder Tropfen muss direkt auf das Metall fallen, damit sich keine grössere Menge Wasser

¹⁾ Von den meisten gelösten Stoffen wird durch Adsorption am Filtrirpapier etwas festgehalten, wodurch die ersten durchlaufenden Tropfen einen zu geringen Gehalt erlangen.

ansammeln kann, ferner darf ein neuer Tropfen erst dann auf das Natrium fallen, wenn die heftige Reaktion des vorangegangenen Tropfens abgelaufen ist. Zur besseren Kühlung lässt man die Schale auf Wasser schwimmen.

Zur Herstellung grösserer Mengen Natronlauge aus metallischem Natrium sind diese Methoden nicht geeignet. Hierzu dient eines der folgenden Verfahren. Durch eine Wulffsche Flasche, die zu $\frac{3}{4}$ mit kohlensäurefreiem Wasser gefüllt ist, wird ein rascher Strom gereinigten Wasserstoffes durchgeleitet; der zweite Tubus ist hierbei mit einem durchbohrten Gummistopfen geschlossen. Von Zeit zu Zeit lüftet man diesen Stopfen und wirft durch den Tubus ein erbsengrosses blankes Stück Natrium hinein, worauf der Stopfen wieder aufgesetzt wird. Durch Umschütteln verhindert man, dass das Natriumstück an der Glaswand anklebt. Man wartet jedesmal mit dem Einwerfen, bis das vorangegangene Natriumstück sich gelöst hat; Paul, Zeitschr. physik. Chem. 14, 109 (1894).

Endlich ist die Bereitung von Natronlauge aus Amalgam zu erwähnen. Man schmilzt Natrium unter Paraffinöl und fügt vorsichtig das dreifache Gewicht Quecksilber allmählich in ganz kleinen Portionen (am bequemsten mittelst eines kleinen Löffels) hinzu. Das Paraffinöl mit dem geschmolzenen Amalgam wird in eine Porzellanschale gegossen und hier das Amalgam, während es noch teigig ist, mit einem Glasstab in kleine Stücke von Erbsengrösse zerteilt. Nachdem das Amalgam fest geworden ist, wird das Paraffinöl durch wiederholtes Waschen mit (vollkommen flüchtigem, eventuell frisch destilliertem) Petroläther entfernt und durch letzteren ersetzt. Zur Herstellung der Lauge wird kohlensäurefreies Wasser in einem Becherglase mit etwas Petroläther übergossen und die Amalgamstückchen successive unter Umrühren hineingeworfen. Man wartet jedesmal das Aufhören der heftigen Reaktion ab und vertreibt zum Schluss die Petrolätherschicht durch vorsichtiges Erwärmen oder mittelst eines Stromes kohlensäurefreier Luft. Das Quecksilber dient bei diesem Verfahren hauptsächlich nur als Beschwerungsmittel.

Hydrolyse. Die Ermittlung der molekularen resp. äquivalenten Leitfähigkeit von Salzen schwacher Säuren oder Basen stösst wegen der Hydrolyse auf Schwierigkeiten, da die entstehenden H' - oder OH' -Ionen sehr rasch wandern. Ist die schwache Säure, resp. Base einwertig, so kann man die Hydrolyse zurückdrängen, ohne die elektrolytische Dissoziation zu beeinflussen, wenn man das nicht dissoziierte Produkt der Hydrolyse im Überschuss zusetzt. Die

Leitfähigkeit entspricht dann der des nichthydrolysierten Salzes. Bredig, Zeitschr. physik. Chem. **13**, 289 (1894).

Man kann umgekehrt aus dem Unterschiede der Leitfähigkeit des hydrolysierten und des nicht hydrolysierten Salzes (s. o.) den Grad der Hydrolyse berechnen. Der Grad der Hydrolyse steht in zahlenmässiger Beziehung zu der Dissoziationskonstante der schwachen Säure resp. Base. Über Ausnahmen (die auf Bildung von Isomeren hindeuten) vergl. Hantzsch, Berl. Ber. **35**, 210 (1902). Bei sehr schwachen Säuren und Basen ist die Ermittlung der Hydrolyse der einzige Weg, um deren Dissoziationskonstanten zu bestimmen. Anwendungen siehe bei Winkelblech, Zeitschr. physik. Chem. **36**, 546 (1901), wo Hinweise auf frühere Arbeiten von Walker, Arrhenius, Bredig u. a.

Leitfähigkeitsmessungen als analytisches Hilfsmittel. Da die Leitfähigkeit von Lösungen eines einzigen Elektrolyten bei gegebener Temperatur in den weitaus meisten Fällen eine eindeutige Funktion der Konzentration ist, so kann sie zur Ermittlung der letzteren dienen. Vergl. Seite 285. Bei Vorhandensein von zwei Salzen kann man von Differenzmethoden Gebrauch machen. Erdmann, Berl. Ber. **30**, 1175 (1897).

Löslichkeitsbestimmungen schwer löslicher Salze durch Leitfähigkeitsbestimmungen. Das fein gepulverte Salz wird einigemal mit Leitfähigkeitswasser ausgewaschen, in das Messgefäss gebracht, mit gutem Wasser von bekanntem Leitvermögen übergossen, einigemal umgeschüttelt und gemessen. Man lässt absetzen, erneuert das Wasser und misst wieder, bis konstantes Leitvermögen eintritt. Bezeichnet man die gemessene spezifische Leitfähigkeit nach Abzug der Leitfähigkeit des Wassers mit κ die äquivalente Leitfähigkeit des Anions resp. Kations mit A_A resp. A_K , so ist die Äquivalentkonzentration pro Liter $\frac{A_A + A_K}{1000 \kappa}$. Diese Formel

gilt unter der Voraussetzung, dass das Salz vollständig in Ionen zerfallen und nicht hydrolysiert ist. Bei Stoffen, die sich langsam lösen, muss die zur Sättigung erforderliche Zeit experimentell ermittelt werden. Über Ausführung, Vorsichtsmassregeln und Korrekturen vergl. Kohlrausch und Dolezalek, Ber. Berl. Akad. **1901**, 1018; Kohlrausch und Rose, Zeitschr. physik. Chem. **12**, 234 (1893), Hulett, daselbst **37**, 385 (1901).

Titration von Säuren und Basen durch Leitfähigkeitsbestimmung (Kohlrausch). Setzt man zu einer gelösten Base portionsweise eine Säure hinzu, so wird die spezifische Leitfähigkeit

zunächst abnehmen, weil das rasch wandernde Hydroxylion durch das langsam wandernde Anion der zugesetzten Säure ersetzt wird. Wenn die Base neutralisiert ist, so bewirkt ein weiterer Zusatz von Säure wieder ein Ansteigen der Leitfähigkeit. Im neutralen Punkt ist die Leitfähigkeit am geringsten. Das Minimum wird noch ausgesprochener, wenn man die Leitfähigkeit des zugesetzten Säureanions in Abzug bringt. Dies ist bei der Titration schwacher Basen (resp. schwacher Säuren), sowie hydrolytisch gespaltener Salze unerlässlich, ebenso die Berücksichtigung der Volumzunahme durch das Zusetzen der Säure. Vergl. Whitney, Zeitschr. physik. Chem. **20**, 40 (1896), Miolati, Zeitschr. anorg. Chem. **22**, 445 (1900). Über zeitliche Nachwirkungen bei Hydrolyse resp. Neutralisation vergl. Hantzsch, l. c., Werner, Zeitschr. physik. Chem. **21**, 225 (1896), Kohlrausch, daselbst **12**, 773 (1893), **33**, 257 (1900).

Die Bestimmung des Widertandes von Elementen kann im allgemeinen genau ebenso erfolgen, wie die von sonstigen Elektrolyten, da die dauernden Ströme des Elementes auf das Telephon keinen Einfluss haben. Besser ist es, zwei gleiche Elemente gegeneinander zu schalten, da dann jeder Dauerstrom vermieden ist. Eine Brückenschaltung, in der Dauerströme vollständig vermieden sind, ist von Nernst und Haagn [Zeitschr. Elektrochem. **2**, 493 (1896), Haagn, Zeitschr. physik. Chem. **23**, 97 (1897)] angegeben, von Dolezalek und Gahl

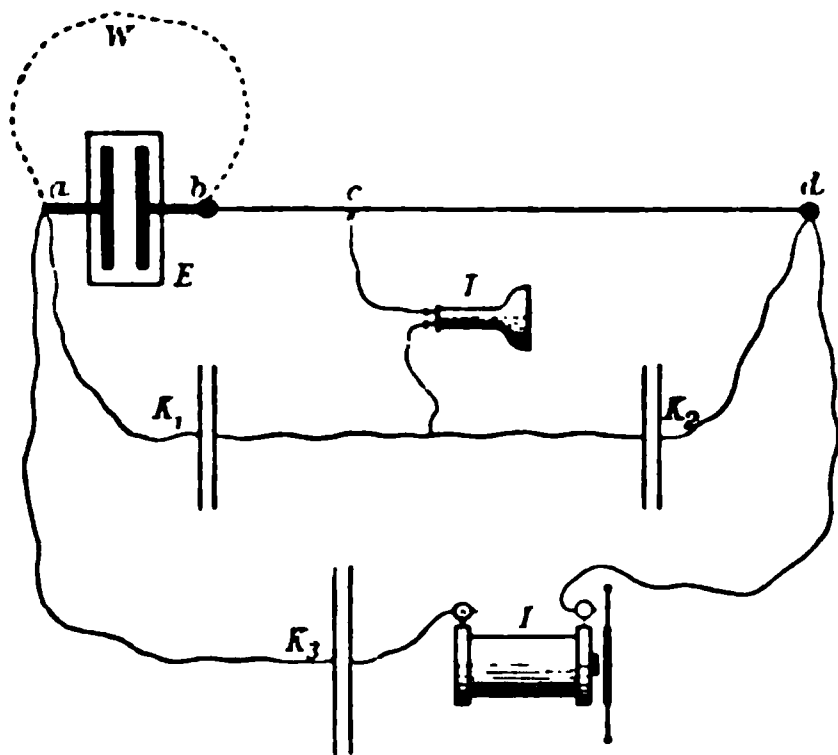


Fig. 306.

[Zeitschr. Elektrochem. **7**, 429 (1901)] verbessert worden. In Fig. 306 ist I ein Induktorium (am besten mit Saitenunterbrecher), K_1 , K_2 , K_3 Kondensatoren, E das zu messende Element, T ein Telephon, bd ein gerader über eine Teilung gespannter Draht mit Schleifkontakt c . Man aicht den Draht, indem man an Stelle des Elementes E zwischen a und b bekannte (induktions- und kapazitätsfreie) Widerstände bringt und auf Schweigen des Telephons einstellt. Die Kondensatoren stellt man sich aus Stanniol und heiss (bei ca. 140°) paraffiniertem Papier her. Die innere Einrichtung ist schematisch in Fig. 307 abgebildet, wo die ausgezogenen Linien

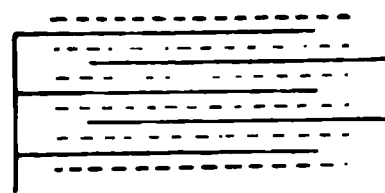


Fig. 307.

Stanniol, die punktierten Papier bedeuten. Das Ganze wird zwischen zwei Brettchen mittelst Schrauben zusammengepresst. Jeder Kondensator enthält ca. 200 Quadratdezimeter Stanniol.

In der obigen Schaltung kann der Widerstand eines Elementes auch während des Stromdurchganges bestimmt werden. Das Element wird hierzu durch einen bekannten Widerstand W (Fig. 307 punktiert) geschlossen. Wird von der gesamten gemessenen Leitfähigkeit ab , die Leitfähigkeit des Widerstandes W ($= 1/W$) abgezogen, so erhält man die Leitfähigkeit (den reziproken Widerstand) des Elementes (vergl. Seite 343).

Dielektrizitätskonstante. Über gleichzeitige Messung von Dielektrizitätskonstante und Leitfähigkeit Nernst, Erste Hauptversammlung der deutsch. elektrochem. Gesellsch.; Zeitschr. physik. Chem. **14**, 622 (1894). Über Bestimmung der Dielektrizitätskonstante Turner, daselbst **35**, 385 (1900) (Methode von Nernst), Drude, daselbst **23**, 267 (1897), **40**, 635 (1902). Coolidge, Wied. Ann. **67**, 578, **69**, 123 (1899) (Methode von Drude). Die Methode von Drude gestattet auch die Absorption elektrischer Wellen zu konstatieren, die nur bei hydroxylhaltigen Stoffen messbare Werte erreicht.

Achtzehntes Kapitel.

Elektrizitätsmenge und Überführungszahl.

Gewichtsvoltameter. Elektrizitätsmengen werden durch den (nach dem Faradayschen Gesetz) proportionalen chemischen Umsatz an den Elektroden der „Voltameter“ gemessen. Das wichtigste Voltameter ist das Silbervoltameter¹⁾, weil die gesetzliche Definition des Coulomb auf der Elektrolyse von Silbernitrat beruht. Als Kathode dient meist eine Platinschale oder ein Platintiegel, als Anode eine Platte oder ein Stab von chemisch reinem Silber. Um das Abfallen von Anodenteilchen unschädlich zu machen, wird unter der Anode ein von Glasträgern gehaltenes Glasschälchen angebracht (Fig. 308).

¹⁾ Vergl. Kahle, Wied. Ann. **67**, 1 (1899); Heimrod, Zeitschr. physik. Chem. (1902); Richards, Collins und Heimrod, daselbst **32**, 336 (1900).

Natürlich kann der Anode und Kathode jede beliebige andere Gestalt gegeben werden. Bei schwachen Strömen wird man insbesondere die grosse Beröhrungslinie Platin-Silber-Luft-Lösung vermeiden und als Kathode ein bis auf den Stiel ganz eingetauchtes Platinblech nehmen, wobei die Flüssigkeit in einem Becherglase enthalten ist.

Einem g Silber entsprechen 894.46 Coulomb.

Die Bedingungen, unter denen die Beziehung zwischen Coulomb und ausgeschiedener Silbermenge festgelegt worden sind und die daher einzuhalten sind, sind folgende:

„Die Flüssigkeit soll eine Lösung von 20 bis 40 Gewichtsteilen reinen Silbernitrats in 100 Teilen chlorfreien destillierten Wassers sein; sie darf nur so lange benutzt werden, bis im ganzen 3 g Silber auf 100 ccm der Lösung elektrolytisch ausgeschieden sind.

Die Anode soll, soweit sie in die Flüssigkeit eintaucht, aus reinem Silber bestehen. Die Kathode soll aus Platin bestehen. Übersteigt die auf ihr abgeschiedene Menge Silber 0.1 g auf das Quadratcentimeter, so ist das Silber zu entfernen.

Die Stromdichte soll an der Anode ein Fünftel, an der Kathode ein Fünfzigstel Ampère auf das Quadratcentimeter nicht überschreiten.

Vor der Wägung ist die Kathode zunächst mit chlorfreiem destillierten Wasser zu spülen, bis das Waschwasser bei dem Zusatz eines Tropfens Salzsäure keine Trübung zeigt, alsdann 10 Minuten lang mit destilliertem Wasser von 70° bis 90° auszulaugen und schliesslich mit destilliertem Wasser zu spülen. Das letzte Waschwasser darf kalt durch Salzsäure nicht getrübt werden. Die Kathode wird warm getrocknet, bis zur Wägung im Trockengefäss aufbewahrt und nicht früher als 10 Minuten nach der Abkühlung gewogen¹⁾“.

Der mittlere Fehler einer Bestimmung, wenn nicht zu kleine Silbermengen gewogen werden (ca. 0.5 bis 1 g) beträgt etwa $\pm 0.03\%$. Die Reduktion auf den luftleeren Raum kann vernachlässigt werden.

Das Kupfervoltameter steht an Zuverlässigkeit dem Silbervoltameter nach. Der Fehler einer Einzelbestimmung kann selbst beim Innehalten der erforderlichen Vorsichtsmassregeln 0.1% bis 0.3% betragen.

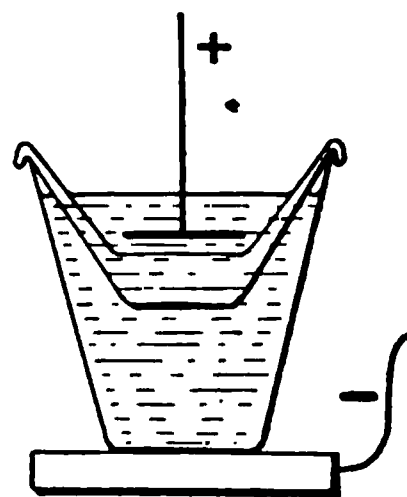


Fig. 308.

¹⁾ Ausführungsbestimmung, erlassen vom Bundesrate nach Zeitschr. f. Instrum. 21, 180 (1901).

Die wichtigsten Vorsichtsmassregeln sind: Anwendung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Kupfersulfatlösung (nach O e t t e l giebt eine Lösung von 150 g Kupfersulfat, 500 g Schwefelsäure, 50 g Alkohol in 1000 g Wasser gute Resultate) und richtige Stromdichte (nicht unter 2, nicht über 20 Milliampère pro Quadratcentimeter Kathodenfläche). Weitere Vorsichtsmassregeln sind: Durchrührung der Flüssigkeit mittelst Kohlendioxyd oder Wasserstoff, niedrige Temperatur, Trennen der Anode und Kathode durch eine Thonzelle, Durchsenden eines Stromes vor Beginn der eigentlichen Messung. Vergl. hierüber Förster, Zeitschr. anorg. Chem. **14**, 106 (1897); Zeitschr. Elektrochem. **3**, 493 (1897); Richards, Collins und Heimrod, Zeitschr. phys. Chem. **32**, 321 (1900); Abel, Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 414 (1901).

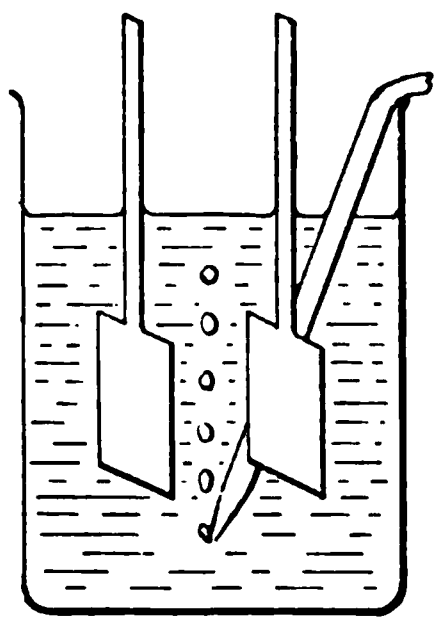


Fig. 309.

Die Gestalt, in der das Kupfervoltameter gebraucht werden kann, ist beistehend abgebildet (Fig. 309). Die Kathode wird aus dünnem Schablonenblech ausgeschnitten, wobei deren Grösse der zu messenden Stromstärke angepasst wird; der Stiel wird schmal gewählt, sodass die Berührungslinie von Luft, Flüssigkeit und Metall möglichst klein ist. Die Kathode wird vor der Messung galvanisch verkupfert, zweimal mit Wasser und darauf mit Alkohol abgespült, über einer erhitzten Eisenplatte getrocknet und gewogen. Bei der definitiven Messung wird ebenso verfahren.

Durch ein ausgezogenes Rohr wird Kohlendioxyd oder Wasserstoff eingeleitet, die nötigenfalls durch ein eingeschaltetes Watterohr von mitgerissener Salzsäure befreit werden.

1 g Kupfer entsprechen 3040 Coulomb; ein Coulomb ist äquivalent 0.329 mg Kupfer.

Über das Quecksilbervoltameter vergl. Bolton, Zeitschr. Elektrochem. **2**, 73, Danneel, daselbst **4**, 154.

Zur Messung kleiner Elektrizitätsmengen und schwacher Ströme sind Silberhaloidvoltameter recht brauchbar. Sie beruhen auf der Gewichtszunahme, welche eine Silberanode in einer chlor- resp. bromionhaltigen Lösung durch Bildung von Silberchlorid resp. -bromid¹⁾ erfährt. Als Anode dient eine Silberplatte, die vor dem Versuch in einer Kaliumsilbercyanidlösung galvanisch frisch versilbert

¹⁾ Die Haloide treten hierbei mit dunkelbrauner graphitähnlicher Farbe auf.

wird, oder eine galvanisch versilberte Platinplatte, als Kathode eine Platinplatte. Der Elektrolyt besteht aus einer nicht zu konzentrierten angesäuerten Alkalichlorid- resp. -bromidlösung, die mit dem betreffenden Silberhaloid gesättigt ist. 1 g Chlor entspricht 2723, 1 g Brom 1207 Coulomb

Zur Messung sehr grosser Elektrizitätsmengen dient häufig mit Vorteil das Knallgasgewichtsvoltameter. Eine brauchbare Form des Voltameters ist Fig. 310 dargestellt. Die beiden Platinelektroden bestehen aus dünnem Blech, dessen Ränder umgebogen sind, um den Elektroden mehr Festigkeit zu verleihen. Vor gegenseitiger Berührung sind sie durch Glasstege geschützt; auch können sie durch Glasstege an den Wänden des Gefässes befestigt werden. Die Zuleitung des Stromes geschieht durch zwei dicke Platindrähte, eventuell mit Heerwagenschem Schutz (Seite 112). Das Trockengefäss mit Chlorcalcium zwischen Glaswolle, ist mit dem Elektrolysiergefäss am besten direkt verschmolzen, doch kann man auch einen Kahlbaumschen Quecksilberschliff verwenden. Als Elektrolyt dienen 10 bis 20%ige Natronlauge (Oettel); um das Übersäumen zu vermeiden, wendet man zweckmässig ein etwas längeres Gefäss an. Bei Verwendung stärkerer Ströme wird das Elektrolysiergefäss in einem Bade gekühlt; falls nackte Drähte als Zuführung dienen, so hat die Kühlung die in Fig. 310 angedeutete Gestalt.

Es entsprechen 1 g Gewichtsabnahme 10720 Coulomb.

Volumvoltameter. Das obige Voltameter, eventuell mit Nickel, an Stelle der Platinelektroden (Oettel), dient zur Messung geringer Elektrizitätsmengen, wenn das Volum des entwickelten Knallgases, resp. eines von ihm verdrängten anderen Gases nach Seite 155 gemessen wird. Es entsprechen 1 ccm trockenen Knallgases unter Normalbedingungen (vergl. Seite 150) 5.748 Coulomb.

Die Ermittlung des Knallgasvolums ist auch sehr am Platze, wenn es sich darum handelt, während eines Versuchs die durchgegangene Elektrizitätsmenge zu ermitteln. Vergl. z. B. Tafel, Berl. Ber. 33, 2209 (1900).

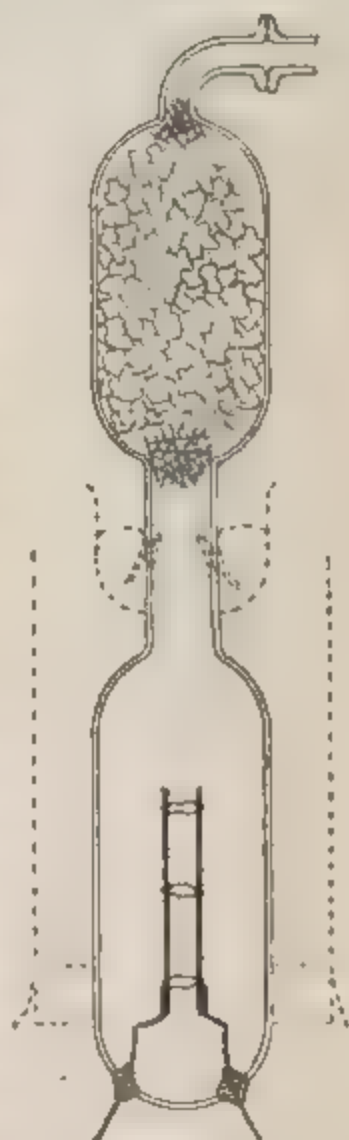


Fig. 310.

Ein anderes Volumvoltameter, welches speziell für langandauernde schwache Ströme verwendbar ist und ebenfalls jederzeit die durchgegangene Elektrizitätsmenge abzulesen gestattet, ist von Lehfeldt (Phil. Mag. [6] 3, 158 (1902)) angegeben worden. In einem engen vertikalen Glasrohr befindet sich ein Tropfen angesäuerter Merkuronitratlösung zwischen zwei Quecksilbersäulen, welchen durch eingeschmolzene Platindrähte Strom zugeführt werden kann. Die obere Quecksilbersäule ist Anode, die untere Kathode. Beim Stromdurchgang löst sich oben Quecksilber auf und schlägt sich unten nieder, sodass sich der Flüssigkeitstropfen aufwärts verschiebt. Die Verschiebung, die mittelst einer Skala abgelesen wird, ist der durchgegangenen Elektrizitätsmenge proportional. Den Proportionalitätsfaktor bestimmt man entweder empirisch oder rechnerisch (aus dem Röhrenquerschnitt, dem elektrochemischen Äquivalent und dem spezifischen Volum des Quecksilbers).



Fig. 311.

Titrationvoltameter sind vor allem zum Messen kleiner Elektrizitätsmengen geeignet, da die unvermeidlichen Fehler beim Waschen und Trocknen der Kathoden gerade bei kleinen Mengen ausgeschiedenen Metalls prozentisch sehr ins Gewicht fallen.

Silbertitrationsvoltameter (Kistiakowsky). Ein aufrechtes mit Hahn versehenes Rohr, das zweckmässig unten zu einer Kugel erweitert ist, wird unmittelbar vor dem Versuch zu etwa $\frac{3}{4}$ mit 15–20%iger silber- resp. chloridfreier Kalium- oder Natriumnitratlösung gefüllt, mit der Silberanode (s. w. u.) versehen und vorsichtig — um Vermischen der Lösungen möglichst zu vermeiden¹⁾ — mit etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{4}$ normaler Salpetersäure aufgefüllt. Hierauf senkt man in die Salpetersäure die aus Platindraht oder -blech bestehende Kathode ein, schickt den zu messenden Strom in der durch Pfeile (Fig. 311) angedeuteten Richtung durch. Hierbei löst sich eine der Elektrizitätsmenge proportionale Silbermenge auf. Nach Beendigung des Versuchs wird die gesamte Flüssigkeit durch den Hahn abgelassen, wobei die verdünnte Salpetersäure zum Nachspülen dient. Der Gehalt an gelöstem Silber wird durch Titration mit Rhodanlösung ermittelt.

¹⁾ Hierbei leistet eine auf der unteren Flüssigkeitsschicht schwimmende Korkscheibe, auf welche die aufzuschichtende Flüssigkeit vorsichtig gegossen wird, gute Dienste.

Die Anode besteht aus einem Silberdraht oder -blech, die an den Zuleitungsdraht gelötet und darauf in ein Glasrohr eingekittet sind. Das freie Stück muss nach oben gebogen werden, da die Auflösung an der zur Kathode nächsten Stelle vorwiegt. Vor dem Versuch muss die Silberelektrode in Kaliumsilbercyanidlösung galvanisch frisch versilbert werden, da anderenfalls Nebenreaktionen auftreten können.

Die Stromstärke kann bis zu 30 Milliampère pro Quadratcentimeter Anode betragen. Einem Äquivalent gelösten Silbers entsprechen 96540 Coulomb.

Für Dauerversuche (über 5 Stunden) ist dieses, sowie die weiter unten zu beschreibenden Titrationsvoltameter nicht ohne besondere Prüfung zu verwenden, da dann die Gefahr vorliegt, dass durch Diffusion, Konvektion und Stromleitung gelöstes Silber bis zur Kathode gelangt und hier ausgeschieden wird.

Jodvoltameter (Herroun). Die Form des Apparates ist dieselbe wie Fig. 311. Die untere Schicht besteht aus einer konzentrierten, mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung, die obere aus verdünnter Salzsäure. Die beiden Elektroden bestehen aus Platinblech oder Draht. Nach dem Versuch lässt man die gesamte Flüssigkeit ablaufen und titriert das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Die Angaben scheinen, so lange sich kein Sauerstoff ausscheidet, in sehr weiten Grenzen unabhängig von der Stromdichte zu sein. Einem Äquivalent Jod (126.9 g) entsprechen 96540 Coulomb. Vergl. Danneel, Zeitschr. Elektrochem. 4, 154.

Eisenvoltameter. Form des Apparates Fig. 311. Die untere Schicht besteht aus einer konzentrierten mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Eisenalaun, in der man zuvor etwaige Reste von Ferrosalz mit Permanganat austitriert hat. Die obere Schicht besteht aus verdünnter Schwefelsäure. Beide Elektroden sind aus Platin. Die untere in die Ferrisalzlösung tauchende ist die Kathode. Durch den Strom wird eine der Elektrizitätsmenge proportionale Menge Ferrosalz gebildet, die mit Permanganat titriert wird. Einem Äquivalent (56.0 g) Ferroion entsprechen 96540 Coulomb.

Hittorfsche Überföhrungszahl¹⁾. In einen geeignet

¹⁾ Vergl. Hittorf, Ostwalds Klassiker Bd 21 und 23, Zeitschr. physik. Chem. 39, 612 (1902), Loeb und Nernst, daselbst 2, 948 (1888), Jahn, daselbst 37, 673; 38, 127 (1901), Steele und Dennison, daselbst 40, 751 (1902). Über direkte Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit Orme-Masson, Zeitschr. physik. Chem. 29, 501 (1899), Steele, daselbst 40, 689 (1902), Abegg und Gaus, daselbst 40, 635 (1902). Vergl. auch w. o. S. 387.

geformten röhrenförmigen Apparat wird eine Lösung des Elektrolyten gebracht und durch dieselbe eine (mittels Voltmeter gemessene) Elektrizitätsmenge geschickt. Hierauf trennt man die Lösung in einzelne Schichten und ermittelt durch Analyse die Änderung der Menge (nicht der Konzentration) der fraglichen Ionen in der Anoden- und Kathodenschicht. Wenn die betreffenden Ionen durch die Elektrodenvorgänge eine Zu- oder Abnahme erleiden, so müssen diese quantitativ bekannt sein, damit man sie in Rechnung ziehen kann. Diese Bedingung ist meist schwieriger zu erfüllen, als man a priori anzunehmen geneigt ist.

Die Elektrodenschichten müssen so gross gewählt sein, dass die Trennungsfläche in ein Gebiet noch unveränderter Lösung fällt. Um sich von der Erfüllung dieser Bedingung zu überzeugen, analysiert man eine oder besser zwei an die Elektroden-schichten angrenzende „mittlere“ Schichten, deren Zusammensetzung keine Änderung erlitten haben darf. Die Elektrodenschichten können um so kleiner gewählt werden, je kürzer der Versuch dauert.

Auch in anderer Hinsicht ist die Verkürzung der Versuchsdauer vorteilhaft. Infolge der unvermeidlichen Temperaturschwankungen kann innerhalb der Flüssigkeit durch Strömungen Vermischung eintreten, welche die Bestimmung der Überföhrungszahl natürlich fälscht. Es ist dies eine der wesentlichsten Fehlerquellen bei Überföhrungsmessungen. Durch Einstellen des Apparates in ein grosses Wasserbad¹⁾, durch Einschalten von Querwänden aus feinmaschigem Seidengewebe (Hittorf), durch Vergrösserung des Querschnittes der Elektrodenräume (Jahn), endlich durch Abkürzung der Versuchsdauer kann die Gefahr der Vermischung verringert werden. Es muss beachtet werden, dass die Abkürzung der Versuchsdauer die Verwendung stärkerer Ströme voraussetzt und diese wiederum durch Erwärmung der Flüssigkeit die Vermischung befördern können.

Da die Wanderungen der Ionen im Innern des Elektrolyten von den Elektrodenvorgängen unabhängig sind, da ferner zur Ermittlung der Überföhrungszahl die Kenntnis der Änderung der einen Elektrodenschicht genügt, so kann man sich sehr häufig die Aufgabe technisch erleichtern. Man kann z. B. an der Anode ein fremdes Metall (in vielen Fällen ist amalgamiertes KadmiuM brauchbar) sich lösen lassen und so eine Sauerstoffausscheidung ver-

¹⁾ Temperaturschwankungen selbstregulierender Thermostaten können unter Umständen die Vermischung befördern. Über Mittel, die Schwankungen zu verringern, siehe Seite 85.

meiden; man kann ferner die störende Wasserstoffentwicklung an der Kathode (bei Säuren, Basen und vielen Salzen) dadurch umgehen, dass man als Kathode eine Bleisuperoxyd-, Mangansuperoxyd- oder Kupferoxydplatte (aus Akkumulator, Leclanché resp. Cupronelement) nimmt, oder die Kathode z. B. mit einer konzentrierten Kupfersalzlösung umgiebt.

Die verschiedenen Apparate unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Art der Trennung der einzelnen Schichten. Apparate mit Membranen, die ein bequemes Trennen gestatten, sind nicht immer anwendbar (Hittorf l. c.). Man muss dann durch vorsichtiges Ablaufenlassen die einzelnen Schichten ohne Vermischen zu trennen versuchen oder durch geeignete Vorrichtungen: Hähne, Schliffe, Stöpsel etc. die Trennung vornehmen. Über geeignete Apparate vergl. insbesondere Jahn, l. c.; Hittorf, l. c.; Rieger, Zeitschr. Elektrochem. 7, 863.

Im hiesigen Laboratorium hat sich der in Fig. 312 abgebildete Apparat, der eine Abänderung des Apparates von Loeb und Nernst, l. c. ist, als brauchbar erwiesen, falls keine Gasentwicklung oder Fällung eintritt und die an der Elektrode entstehende Lösung dichter ist als die ursprüngliche; es ist gut, die unteren Enden der Röhren mit Erweiterungen zu versehen (s. o.). Man setzt die Elektroden ein, füllt den linken Schenkel bis zum Verbindungsrohr mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, in den rechten etwa bis *a—b* mit irgend einem Elektrolyten in spezifisch schwerer Lösung, der einen bequemen Elektrodevorgang bietet; endlich giesst man in den rechten Schenkel vorsichtig die zu untersuchende Flüssigkeit (vergl. Seite 432 Anm.), bis das Verbindungsrohr gefüllt ist. Nach Beendigung des Stromdurchganges lässt man durch den Hahn zunächst die veränderte Elektrodenflüssigkeit etwa bis *c—d* in ein gewogenes Gläschen ab, dann getrennt die

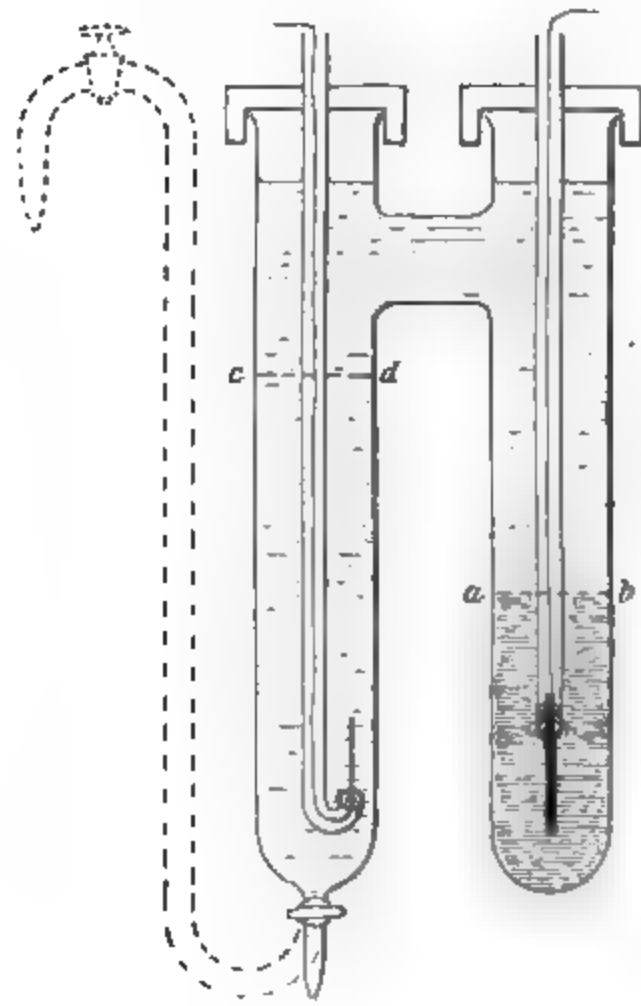


Fig. 312.

„mittlere Schicht“. Soll der Versuch im Thermostaten ausgeführt werden, so dient zum Absaugen der Flüssigkeit ein S-förmiges Rohr, welches in Fig. 312 punktiert gezeichnet ist.

Für den Fall, dass an den Elektroden Gase bzw. Niederschläge entstehen, kann der Fig. 313 abgebildete Apparat dienen. Nach Beendigung des Versuchs wird zunächst der Hahn am mittelsten Heber geöffnet, dann die beiden anderen. Der Inhalt der

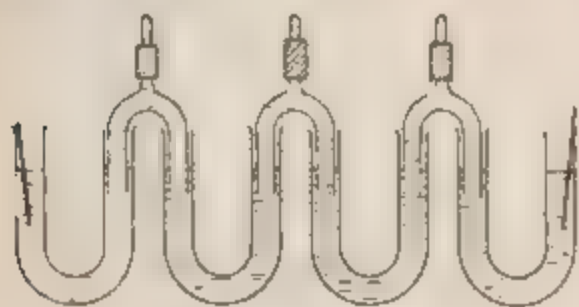


Fig. 313.

beiden mittleren U-Röhren bildet die „mittlere“ unveränderte Schicht.

Die E.K., welche für einen Überführungsversuch erforderlich ist, ist wegen des meist sehr grossen Widerstandes der Flüssigkeitssäule erheblich. Da es auf absolute Konstanz des

Stromes nicht ankommt, so kann man die Lichtleitung (meist 110 Volt) nach Einschalten passender Widerstände verwenden, oder, wo eine solche nicht vorhanden, eine der Seite 318 beschriebenen Batterien.

Die Berechnung der Versuche erhellt am besten aus einigen ausführlich durchgerechneten Beispielen, bei denen vorausgesetzt ist, dass durch Analyse der „mittleren“ Schicht gefunden war, dass die Trennungsfläche in einem Gebiet unveränderter Lösung liegt.

1. Überführung von Silber- und Nitration in $\frac{1}{10}$ n Silbernitrat (durch Analyse der Anodenschicht). Der verwendete Apparat ist Fig. 312; in das rechte Rohr kommt unten konzentrierte Kupfernitratlösung mit einer Kupferkathode. Die Anode besteht aus einem nach Seite 433 frisch galvanisch versilberten Silberdraht. Durchschnittliche Stromstärke 10 Milliampère. Versuchsdauer 2 Stunden. Zur Messung der Elektrizitätsmenge dient das Seite 432 beschriebene Silbertitrationsvoltameter.

Vor dem Versuch verbrauchten 12.31 g Silberlösung 26.56 ccm einer genau $\frac{1}{10}$ n Rhodankaliumlösung. 1 g Wasser enthält also 0.00739 g Silbernitrat.

Die nach dem Versuch abgelassene Anodenflüssigkeit wog 23.38 g und verbrauchte 69.47 ccm Rhodanlösung, entsprechend 0.2361 g Silbernitrat. Die Lösung enthielt also 23.14 g Wasser, in welcher vor dem Versuch 0.1710 g Silbernitrat enthalten waren. Die Zunahme beträgt also 0.0651 g Silbernitrat oder 0.000383 Äquival.

Silber resp. NO_3 . Zur Titration des Voltameterinhaltes wurden 36.16 ccm Rhodanlösung (entsprechend 0.000723 Äquival. Silber verbraucht. (Dieser Menge ist die gesamte Elektrizitätsmenge proportional.) Die gleiche Menge Silber hat sich an der Anode des Überföhrungsapparates aufgelöst. Da die gemessene Zunahme aber nur 0.000383 Äquival. beträgt, so sind $(0.000723 - 0.000383 =) 0.000340$ Äquiv. Silber fortgewandert. Die Überföhrungszahl des Silbers ist mithin $\frac{0.000340}{0.000723} = 0.470$; die des Nitrations $\frac{0.000383}{0.000723} = 0.530$. Untersucht man nach Seite 9 den Einfluss eines Titrationsfehlers von ± 0.05 ccm auf das Endergebnis, so findet man den Fehler des Resultats $= \pm 0.6\%$, und zwar ergibt sich, dass im obigen Beispiel der Fehler zum grössten Teil aus der Unsicherheit der Gehaltsbestimmung der ursprünglichen Lösung stammt. Durch etwaige konstante Fehler, z. B. Bildung von Silbersuperoxyd wird der Fehler noch vergrössert.

Einfacher, aber weniger genau kann folgendermassen gerechnet werden: Die 23.38 g Anodenflüssigkeit hätten vor dem Versuch $(23.38 \times 26.56) : 12.31 = 50.45$ ccm Rhodanlösung verbraucht. Die thatsächliche Zunahme entspricht $(69.47 - 50.45) = 19.02$ ccm Rhodanlösung. Der durch den Anodenvorgang hinzugekommenen Menge entsprechen 36.16 ccm Rhodanlösung, also der fortgewanderten Silbermenge $(36.16 - 19.02) = 17.14$ ccm Rhodanlösung. Die Überföhrungszahl des Silbers in $\frac{1}{2} \text{ n}$ Silbernitrat ist mithin $\frac{17.14}{36.16} = 0.474$; die des Nitrations $1 - 0.474 = 0.526$.

2. Überföhrungszahlen von Chlor- und Kaliumion in etwa $\frac{1}{2} \text{ n}$ Kaliumchlorid (durch Analyse der Anodenschicht). Apparat Fig. 312. Die Anode besteht aus amalgamiertem Kadmium, die Kathode, wie oben, aus Kupfer in Kupfersulfat- oder Nitrat.

Im Voltameter hatten sich 0.4176 g $= 0.003870$ Äquiv. Silber niedergeschlagen. Die Anodenflüssigkeit wog 25.211 g und enthielt 0.5240 g $= 0.01476$ Äquiv. Chlor, wie durch Analyse ermittelt wurde. Ferner war darin die durch den Strom gelöste Kadmiummenge von 0.003870 Äquiv. $= 0.2167$ g Kadmium, mithin $(0.01476 - 0.003870) = 0.01089$ Äquiv. $= 0.4258$ g Kalium enthalten. Das Gewicht des Wassers in der Anodenflüssigkeit betrug nach obigem 24.044 g; in dieser Menge waren vor dem Versuch je 0.01281 Äquiv. Chlor und Kalium enthalten. Folglich hinzugekommen $(0.01476 - 0.01281) = 0.00195$ Äquiv. Chlor. Da die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge 0.003870 Äquiv. entspricht, so ist die Über-

föhrungszahl des Chlors in Chlorkalium $= \frac{195}{387} = 0.504$, die des Kaliums $= 1 - 0.504 = 0.496$.

3. Überföhrungszahlen von Kupfer- und Sulfation in etwa $\frac{1}{2}$ n Kupfersulfat durch Analyse der Anodenflüssigkeit. Apparat Fig. 312 mit Platinkathode und galvanisch frisch verkupfter Platinanode; das Gewicht des Kupferniederschlages ist bekannt. Die Analyse der Anodenschicht darf sich nicht auf das in der Lösung vorhandene Kupfer beschränken, da in neutralen Kupfersulfatlösungen an der Anode (wie an der Kathode) leicht Kupferoxydul (unter Bildung freier Säure) entsteht.

Nach der Elektrolyse bestand die Anodenflüssigkeit aus 50.11 g Wasser, 0.02869 Äquiv. $\frac{1}{2} SO_4''$ und 0.02857 Äquiv. $\frac{1}{2} Cu^{..1}$. Auf der Elektrode war insgesamt Kupfer (metallisch und als Oxydul) 2.0565 g $= 0.06467$ Äquiv. $\frac{1}{2} Cu^{..}$. Vor der Elektrolyse waren in 50.11 g Wasser je 0.02547 Äquiv. $\frac{1}{2} SO_4$ und $\frac{1}{2} Cu^{..}$. Auf der Elektrode waren 2.2063 g $= 0.06938$ Äquiv. $\frac{1}{2} Cu^{..}$. Fortgewandert $(0.06938 + 0.02547) - (0.06467 + 0.02857) = 0.00161$ Äquiv. $\frac{1}{2} Cu^{..}$; hinzugewandert $(0.02869 - 0.02547) = 0.00322$ Äquiv. $\frac{1}{2} SO_4''$. Die gesamte durchgegangene Elektrizitätsmenge entspricht $0.00161 + 0.00322 = 0.00483$ Äquivalent. Die Überföhrungszahl des Kupfers ist $\frac{161}{483} = 0.333$, die des Sulfations $\frac{322}{483} = 0.667$.

In ganz ähnlicher Weise wird die Rechnung für die Kathodenflüssigkeit angesetzt.

Der Nenner der obigen Brüche kann natürlich wieder mittelst eines Voltameters bestimmt werden. Es genügt dann die Ermittlung entweder der fortgewanderten Kupfermenge, oder der zugewanderten Sulfationmenge. Letzteres ist technisch einfacher, da man sich auf die Analyse der Flüssigkeit beschränken kann, vorausgesetzt, dass sich auf der Elektrode kein festes (basisches) Sulfat absetzt.

Bestimmung der Wanderungsrichtung. In vielen Fällen ist es von Wichtigkeit zu wissen, ob ein bestimmter Stoff Kation resp. Bestandteil eines Kations, oder Anion resp. Bestandteil eines Anions ist. In solchen Fällen genügt häufig ein qualitativer Überföhrungsversuch.

Die Bestimmung der Wanderungsrichtung ist prinzipiell von der quantitativen Bestimmung der Überföhrungszahl nicht verschie-

¹⁾ Mithin 0.00012 Äquiv. H^+ .

den¹⁾, nur braucht man sich um die „mittlere“ Schicht nicht zu kümmern. Der Apparat (ähnlich wie Fig. 313) kann also aus nur zwei U-Röhren oder Bechergläsern bestehen, die durch ein Heberrohr verbunden sind. Nach Beendigung des Versuchs wird durch Analyse die Zu- oder Abnahme der Menge des fraglichen Stoffes in beiden Gläsern ermittelt.

Die Verwendung von Membranen und Diaphragmen ist auch hier zu verwerfen. Relativ am wenigsten Störungen scheinen Gelatine- und Agar-Gallerten zu verursachen. Vergl. z. B. Noyes und Blanchard, Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 5 (1901), Calvert, daselbst 38, 535 (1901).

Neunzehntes Kapitel.

Elektrische Temperaturmessung.

Widerstandsthermometer. Sehr hohe und sehr niedrige Temperaturen, sowie kleine Temperaturdifferenzen, wie sie bei kalorimetrischen Bestimmungen, Gefrierpunktserniedrigungen etc. vorkommen, misst man am bequemsten auf elektrischem Wege entweder mit Hilfe von Widerstandsthermometern oder von Thermo-
elementen.

Die Widerstandsthermometer beruhen auf der Tatsache, dass der elektrische Widerstand reiner Metalle mit steigender Temperatur um ca. 0.4% pro Grad zunimmt.

Die Gestalt der Widerstandsthermometer hängt von den speziellen Versuchsbedingungen ab und kann sehr mannigfaltig sein. Da die praktischen Widerstandsmessungen auf Vergleichen mit anderen Widerständen beruhen, so wird im allgemeinen der von der Temperatur abhängige Widerstand auf einen anderen zu beziehen sein, dessen Temperatur während der Messung konstant zu halten ist. Man kann sich die letztere Aufgabe dadurch erleichtern, dass man die konstanten Vergleichswiderstände aus einem Material herstellt, dessen Temperaturkoeffizient möglichst klein ist. In letzter Zeit sind solche Legierungen „Manganin“ und „Konstantan“ (vergl.

¹⁾ Über einfache Methode bei gefärbten Ionen siehe Nernst, Zeitschr. Elektrochem. 3, 309; Dittrich, Zeitschr. physik. Chem. 29, 481 (1899).

Seite 354) in den Handel gebracht worden, deren Temperaturkoeffizient fast Null ist.

Die Verbindungen zwischen den einzelnen Zweigen und die Zuleitungen zum eigentlichen Thermometerwiderstand müssen im Vergleich zu letzterem möglichst gut leitend sein. Die gutleitenden Metalle, Kupfer und Silber, haben aber einen starken Temperaturkoeffizienten, so dass es unter Umständen vorteilhaft sein kann, die Verbindungen nicht aus solchen, sondern aus schlechter leitenden Legierungen mit sehr kleiner Temperaturveränderlichkeit herzustellen.

Sämtliche Verbindungsstellen von verschiedenen Metallen müssen zur Vermeidung von Thermokräften durch (Öl-) Bäder auf konstante Temperatur gebracht werden oder so angeordnet sein, dass die Thermokräfte sich gegenseitig kompensieren. Aus diesem Grunde stellt man die Zuleitungen zum Thermometerwiderstand aus demselben Material (nur dicker) her. Um die Widerstandsänderungen der Zuleitungsdrähte, welche die Temperaturänderung teilweise mitmachen, zu kompensieren, bringt man dicht neben den Zuleitungsdrähten eine Drahtschleife (sog. Kompensator) aus demselben Material und denselben Dimensionen an, die in den Zweig eingeschaltet ist, welcher den konstanten Vergleichswiderstand enthält.

Die Widerstandsvergleiche erfolgt entweder nach dem elektrometrischen Kompensationsverfahren, welches Seite 393 besprochen ist, oder mittelst der Wheatstoneschen Brückenschaltung. Um etwaige thermoelektrische Kräfte im Galvanometerzweige möglichst unschädlich zu machen, lässt man das Galvanometer bis unmittelbar vor der Messung in sich geschlossen und zählt die Ausschläge von der Ruhelage des in sich geschlossenen Galvanometers. Um die erforderlichen Umschaltungen bequem machen zu können, dient der sog. thermoelektrische Schlüssel (Callendar), der aus vier federnden Lamellen (Fig. 314, *S*) besteht, die mit isolierenden Knöpfen (Kreise in der Figur) und metallischen Kontakten (schwarze Rechtecke) versehen sind. Die Art der Verwendung geht aus der Figur hervor. Hier sind *a*, *b*, *c*, *d* die vier Zweige der Wheatstoneschen Anordnung, *T* das Widerstandsthermometer, *IV* der konstante Vergleichswiderstand; in demselben Zweige ist der Kompensator *K* eingeschaltet. *B* ist die primäre Stromquelle mit Regulierwiderstand, *R* ein Schleifkontakt, *G* das Galvanometer und *S* der thermoelektrische Schlüssel. Beim Niederdrücken von 1 wird zunächst der Galvanometerkreis bei 2 geöffnet, darauf bei 3 der Hauptstrom geschlossen und endlich bei 4 der Galvanometerkreis wieder geschlossen.

Die Temperaturempfindlichkeit kann verdoppelt werden, wenn

zwei gegenüberliegende Zweige gleichzeitig der Temperaturänderung ausgesetzt werden, wie in Fig. 314 durch punktierte Linien angedeutet ist.

Handelt es sich um die Messung von kleinen Temperaturdifferenzen, so benutzt man in zwei benachbarten Zweigen zwei identische Widerstandsthermometer. Falls das Galvanometer verschiedene Schaltungen gestattet, macht man dessen Widerstand möglichst gleich dem Widerstand eines jeden der 4 Zweige. Betragen die Temperaturdifferenzen weniger, als 0.001° , so sind nur hochempfindliche Galvanometer brauchbar.

Bei sehr kleinen Temperaturänderungen wird man den Ausschlag des Galvanometers ablesen können, statt den Widerstand zu

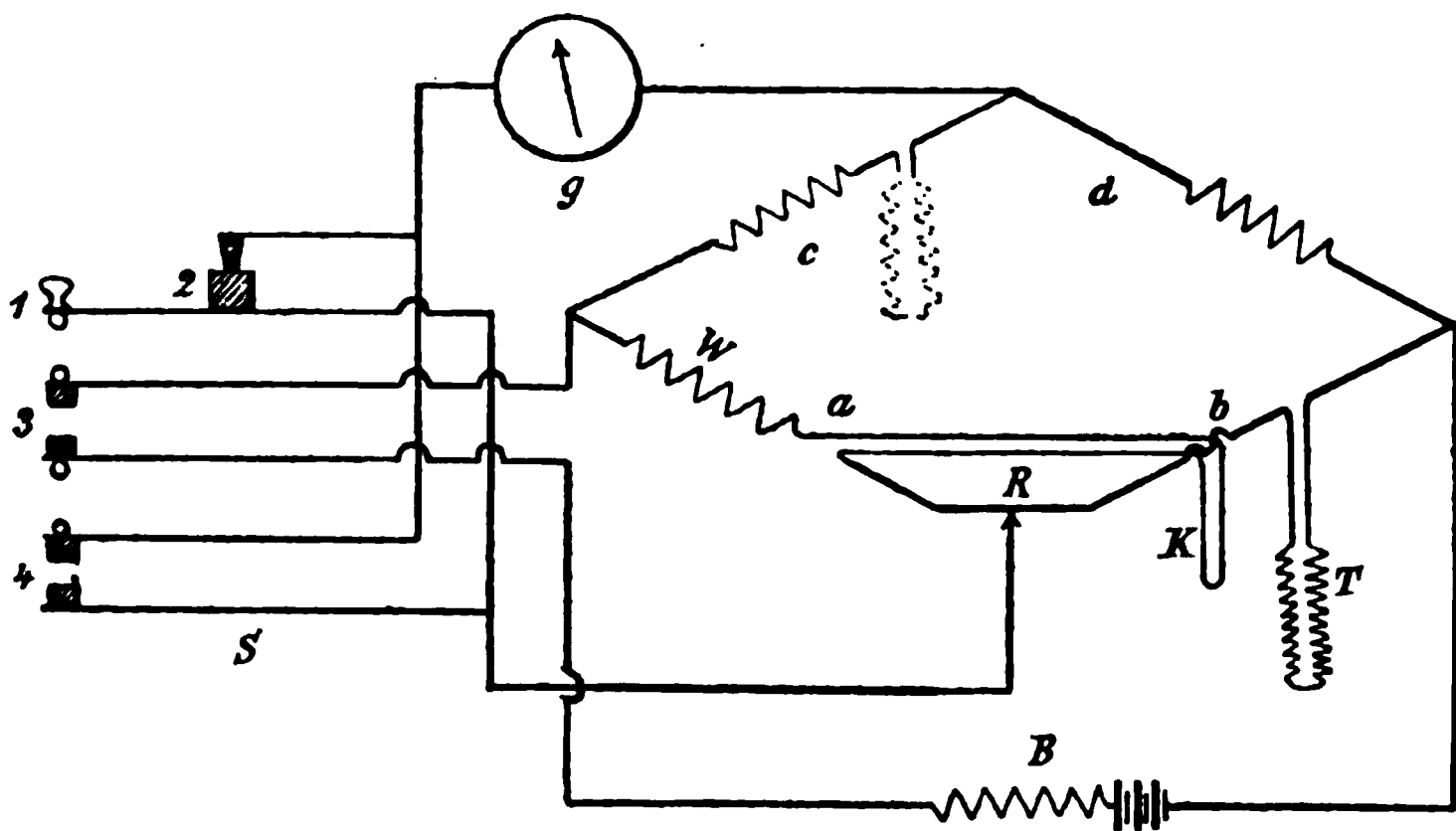


Fig. 314.

ändern; um dabei den Koeffizienten des Galvanometers jederzeit prüfen, resp. bestimmen zu können, bringt man in b einen kleinen Zuschaltewiderstand an, welcher der grössten zu messenden Temperaturänderung entspricht. Die beobachteten Temperaturen stellen sich dann als Verhältnisse von Galvanometerausschlägen dar, deren Einheit der durch den Zuschaltewiderstand hervorgebrachte Ausschlag ist. Die diesem entsprechende Temperatur muss besonders bestimmt werden.

Bei weniger genauen Messungen grösserer Temperaturunterschiede kann auch Wechselstrom (mit Telephon als Nullinstrument) benutzt werden. Die Zweige c und d können durch einen Messdraht gebildet werden, wobei die Temperaturen direkt auf der Skala des Messdrahtes notiert werden. Thermokräfte sind bei Wechselströmen nicht störend.

Das eigentliche Widerstandsthermometer besteht meist aus Eisen-, Nickel- oder Platindraht. Für höhere Temperaturen (bis ca. 1300°) kommt nur Platin in Betracht. Es muss sehr rein sein und wird vor dem Gebrauch (elektrisch) ausgeglüht. Man wird den Widerstand aus verschiedenen Gründen gross wählen, also dünne lange Drähte und Bänder verwenden. Für Messungen bei Temperaturen unter 500° wickelt man den Draht auf einen Glas- resp. Glimmerrahmen oder ein Glimmerkreuz. Soll das Thermometer in leitenden Flüssigkeiten verwendet werden, so muss der Draht isoliert werden, wozu in erster Linie echter japanischer Lack geeignet ist; viel weniger widerstandsfähig und dauerhaft sind Überzüge mittelst Kautschucklösung und Zaponlack.

Bei höheren Temperaturen muss der Platindraht sorgfältig vor der Einwirkung von Flammgasen, sowie vor der Berührung mit siliciumhaltigen Stoffen geschützt werden.

Thermoelemente¹⁾. Die thermoelektrische Messung von Temperaturen und Temperaturdifferenzen ist technisch in vielen Hinsichten bequemer als die oben beschriebene, vor allem weil auf die sorgfältige Isolation nicht so grosses Gewicht gelegt zu werden braucht.

Von thermoelektrisch brauchbaren Kombinationen kommen für höhere Temperaturen (bis ca. 1700°) Platin gegen $10^0/0$ iges Rhodium-Platin oder gegen $10^0/0$ iges Iridium-Platin (ca. 10 Mikrovolt pro Grad) in Betracht. Für mittlere und niedrigere Temperaturen nimmt man Eisen-Konstantan (ca. 50 Mikrovolt pro Grad) oder Wismuth-Antimon²⁾ (ca. 100 Mikrovolt pro Grad).

Die elektromotorische Kraft wird entweder nach Seite 367 direkt mit dem Galvanometer gemessen (wobei man den Widerstand des Galvanometers möglichst gleich dem der Thermosäule machen muss, wenn grösstmögliche Empfindlichkeit erwünscht ist) oder nach dem Kompensationsverfahren (Seite 367 und 394). Für weniger genaue Messungen kann man direkt zeigende Spannungsmesser verwenden, deren Skala in Millivolt resp. in Grad Celsius geteilt ist. Derartige Spannungsmesser werden u. a. von Siemens und Halske, Charlottenburg, in vorzüglicher Ausführung geliefert.

¹⁾ Thermoelemente werden von der physikalisch-technischen Reichsanstalt geprüft.

²⁾ Leichter zu bearbeiten resp. leichter in dünne Stäbchen zu giessen ist eine Legierung von 10 Teilen Wismuth und 1 Teil Antimon an Stelle des Wismuths, und eine Legierung von gleichen Teilen Antimon und Kadmium an Stelle des Antimons. Vergl. Paschen, Wied. Ann. 48, 275 (1893).

Die beiden Verbindungsstellen des Thermoelements mit dem Apparat zur Messung der E. K. müssen stets dieselbe Temperatur haben, die bekannt sein muss. Man umgiebt sie mit Eis oder einem kleinen Ölbad, in welches ein Thermometer taucht.

Die Gestalt, in der Thermoelemente verwendet werden, ist äusserst manigfaltig und richtet sich nach den übrigen Versuchsbedingungen; zur Messung von Temperaturdifferenzen verwendet man z. B. zwei gleiche gegeneinander geschaltete Thermoelemente an. Das für höhere Temperatur angewandte Platin-, Platiniridium-, resp. Platinrhodiumelement besteht aus zwei ca. meterlangen Drähten, die an dem einen Ende im Knallgasgebläse zusammengeschmolzen sind. Um die Lötstelle vor der Einwirkung von Flammgasen etc. zu schützen, schiebt man die Drähte in ein einseitig geschlossenes Porzellanrohr; hierbei muss auf den einen Draht eine Porzellankapillare¹⁾ (oder billiger Thonpfeifenrohr) geschoben werden, um Berührung der Drähte zu verhindern.

Aichung von Widerstandsthermometern und Thermoelementen. Die Widerstandsthermometer müssen vor dem Gebrauch in Bezug auf einige Temperaturpunkte, innerhalb deren die zu messenden Temperaturen liegen, graduiert werden. Zur Aichung dienen anderweit bestimmte Siede- und Schmelzpunkte (s. w. u.). Es wird dies dadurch erforderlich gemacht, dass die Abhängigkeit des Widerstandes w von der Temperatur keine streng lineare ist; eine Gleichung $w = a + bt + ct^2$ oder $t = \alpha + \beta w + \gamma w^2$ pflegt zu genügen. Auch während des Gebrauchs muss die Aichung von Zeit zu Zeit wiederholt werden, da dauernde Widerstandsänderungen nicht ausgeschlossen sind.

Für die graphische Interpolation verfährt man zweckmässig so, dass man nicht die Beziehung zwischen w und t aufträgt, sondern nur die Abweichung von der linearen Beziehung; man wählt für diesen Zweck einen passenden Koeffizienten β , am besten so, dass für den höchsten Wert des beabsichtigten Temperaturumfanges die Abweichung Null ist, wobei sowohl positive, wie negative Abweichungen vorkommen können. Auf diese Weise wird die graphische Interpolation viel genauer, da ihre Fehler nunmehr von zweiter Ordnung gegenüber der Hauptgrösse werden. Ein derartiges Verfahren ist überall anzuwenden, wo die darzustellende Funktion eine solche bequeme Zerlegung gestattet.

¹⁾ Zu beziehen von der königl. Porzellanmanufaktur in Berlin.

Seien z. B. die folgenden Widerstände beobachtet:

t	w
0^0	11.25
50^0	12.78
100^0	14.39
150^0	16.10
200^0	17.95

so bilden wir eine Gleichung von der Form $t = \alpha + \beta w + \delta$, wo δ die graphisch aufzutragende Korrektionsfunktion ist; δ soll für $t = 0^0$ und $t = 200^0$ Null betragen. Dann ist $\beta = \frac{200}{6.70} = 29.85$ und $\alpha = -334.5$, so dass wir die Gleichung haben $\alpha + \beta w = [t] = -334.5 + 29.85 w$. Diese ergibt folgende Tabelle:

w	t	$[t]$	δ
11.25	0^0	0^0	0.0
12.78	50^0	47.0^0	3.0
14.39	100^0	95.0^0	5.0
16.10	150^0	146.1^0	3.9
17.95	200^0	200^0	0.0

und die Kurve Fig. 315.

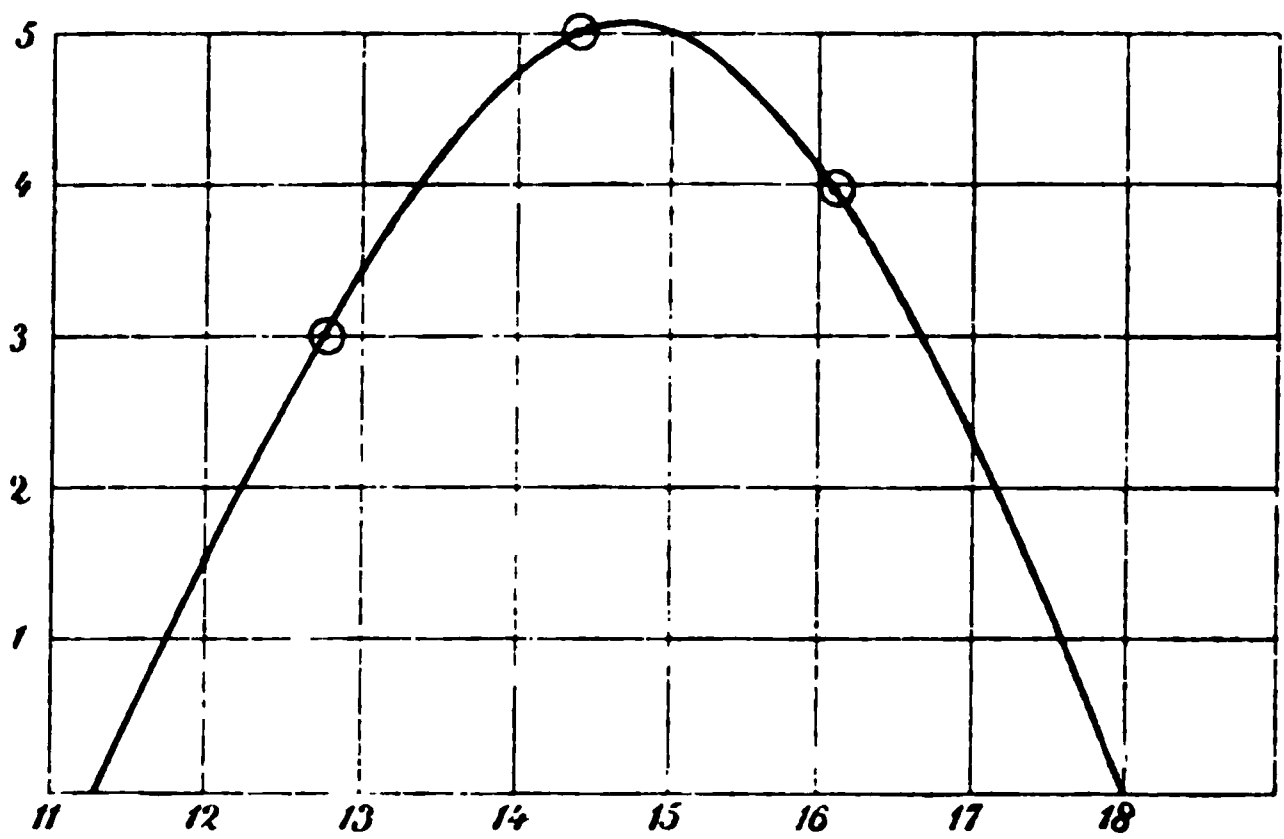


Fig. 315.

Um hiernach beispielsweise die Temperatur zu berechnen, welche dem beobachteten Widerstande $w = 15.00$ zugehört, berechnen wir $[t]$ aus der Gleichung $[t] = -334.5 + 29.85 w$ zu 113.3^0 und entnehmen aus der Kurve, dass bei $w = 15.00$ eine Korrektion von $+5.0^0$ zuzufügen ist, woraus sich $t = 118.3^0$ ergibt.

Die Aichung der Thermoelemente geschieht mutatis mutandis

genau ebenso, wie die der Widerstandsthermometer durch Bestimmung der E. K. bei einer Reihe bekannter Temperaturen. Es wird wiederum nur die Abweichung von der linearen Beziehung zwischen E. K. und Temperatur graphisch interpoliert.

Zur Herstellung genau bekannter Vergleichstemperaturen dienen zwischen -35° und $+450^{\circ}$ von der Reichsanstalt geprüfte Thermometer oder die Seite 71 und 72 angegebenen Fixpunkte. Da nach den neuesten Bestimmungen (Holborn und Grüneisen, Drudes Ann. 6, 123 (1901)) der normale Siedepunkt des Schwefels bei 444.8° der Wasserstoffskala liegt¹⁾, so müssen an den Seite 72 angegebenen Zahlen einige Korrekturen angebracht werden. Sie mögen daher an dieser Stelle nochmals angegeben werden. Hier wie weiter unten bedeutet B den korrigierten (Seite 120) Barometerstand in cm Quecksilber.

Siedepunkt von Anilin	$184.2^{\circ} + 0.51 (B - 76)$
„ „ Naphtalin	$218.0 + 0.58 (B - 76)$
„ „ Benzophenon	$306.0 + 0.63 (B - 76)$
„ „ Quecksilber	$356.9 + 0.75 (B - 76)$
„ „ Schwefel	$444.8 + 0.88 (B - 76)$

Für niedrigere und höhere Temperaturen kommen noch folgende relativ leicht zu bestimmende Fixpunkte in Betracht:

Siedepunkt von Sauerstoff	$-182.8 + 0.36 (B - 76)$
Schmelzpunkt von Äther	-117.6
„ „ Toluol	-102.0
Sublimationspunkt von Kohlendioxyd (in Gemenge mit Alkohol)	$-78.34 + 0.20 (B - 76)$
Schmelzpunkt von Quecksilber	-38.9
„ „ Kadmium	$+321.7$
„ „ Antimon	$+630.7$
„ „ Gold	$+1064$
„ „ Kupfer (bei Luft- zutritt	$+1065$

Sämtliche Zahlen beziehen sich auf die Wasserstoffdruckzunahmeskala.

Beim Arbeiten bei tieferen Temperaturen sind Dewarsche Gefässe unerlässlich. Die Schmelzpunktbestimmungen bei höheren Temperaturen werden derart ausgeführt, dass das elektrische Thermometer (geschützt durch ein Porzellanrohr) in einen grösseren Tiegel

¹⁾ Dementsprechend muss es Seite 61 heissen: Die Angaben der B. A. Platinskala sind bei 450° um ca. 0.3° , bei 1000° um etwa 2° niedriger als die Angaben der Wasserstoffdruckzunahmeskala.

gebracht wird, der zum Teil mit dem betreffenden Metall gefüllt ist. Der Tiegel wird allmählich von aussen (am bequemsten mittelst einer elektrisch geheizten Nickel- oder Platinspirale) erwärmt, wobei man die E. K. resp. den Widerstand des Thermometers in regelmässigen Intervallen beobachtet. Während des Schmelzens des Metalls bleiben die Angaben des Thermometers eine Zeit lang unverändert; sie entsprechen dem Schmelzpunkt des betreffenden Metalls. Man beobachtet den Schmelzpunkt bei steigender und fallender Temperatur. (Vergl. auch Seite 180.)

Bei Thermoelementen kommt noch eine zweite Methode in Betracht, die insbesondere den sehr konstanten Schmelzpunkt des Goldes mit geringen Mitteln zu verwenden gestattet. Man zerschneidet das Thermoelement an der Lötstelle und schmilzt (im Gebläse) zwischen die beiden Enden ein Stückchen dünnen Drahtes aus chemisch reinem Gold. Das Ganze wird möglichst spannungsfrei in das Innere eines allseitig geschlossenen Tiegels gebracht, der allmählich von aussen geheizt wird. Man beobachtet dauernd die E. K. des Elements. Die höchste beobachtete E. K. im Moment der Stromunterbrechung (infolge Durchschmelzen des Goldes) entspricht dem Schmelzpunkt des Goldes.

Über Widerstandsthermometer vergl. Callendar, Phil. Trans. **178**, A, 171 (1887); Callendar und Griffiths, daselbst **182**, A, 43 und 119 (1891) (Vorsichtsmassregeln bei Siedepunktsbestimmungen); Chappuis und Harker, daselbst **194**, A, 37 (1900) (Beschreibung der Methode und Zusammenstellung der englischen Litteratur); Waidner und Mallory, Phil. Mag [5] **48**, 1 (1899); Holborn und Wien, Wied. Ann. **56**, 360 (1895), **59**, 213 (1896); Holborn, Drudes Ann. **6**, 242 (1901) (Tiefe Temperaturen).

Über Thermoelemente vergl. Holborn und Wien, l. c.; Holborn und Day, Wied. Ann. **68**, 820 (1899); Drudes Ann. **2**, 517 (1900); **4**, 99 (1901) (Schmelzpunktsbestimmungen von Metallen); v. Steinwehr, Zeitschr. physik. Chem. **38**, 185 (1901); Hausrath (Dissertation, Göttingen 1901) (kleine Temperaturdifferenzen); Dewar und Flemming, Phil. Mag. [5] **40**, 95 (1895); Berkenbusch, Wied. Ann. **67**, 649 (1899) (Messung von Flammentemperaturen). Über registrierende elektrische Thermometer Stansfield (Methode von Roberts-Austen), Phil. Mag. [5] **46**, 59 (1898); Wildermann, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 350 (1899); Callendar (vergl. Katalog der „Cambridge Scientific Instrument Company“ in Cambridge, England).

Zwanzigstes Kapitel.

Chemische Dynamik.

Geschwindigkeit chemischer Vorgänge. Zur Ermittlung von Reaktionsgeschwindigkeiten finden vorwiegend flüssige homogene Mischungen Anwendung, da bei heterogenen Zusammenstellungen die Grösse der Berührungsfläche und die Beschaffenheit der Stoffe unmittelbar an der Berührungsfläche wesentliche Faktoren sind, welche nur sehr schwer konstant, oder in bekannter Weise veränderlich zu erhalten sind ¹⁾.

Um in Flüssigkeiten den Fortschritt des chemischen Vorganges zu beobachten, bedarf es eines Verfahrens, welches in jedem Augenblicke die Bestimmung der Zusammensetzung gestattet. Gewöhnlich ist die anfängliche Zusammensetzung bekannt, und der Zustand im Verlaufe der Reaktion lässt sich in Bezug auf die Zeit durch eine einzige Veränderliche ausdrücken, wenn auch mehrere Stoffe an dem Vorgange Teil nehmen. So erfahren in einem Gemenge aus Alkohol und Essigsäure vier Stoffe im Laufe der Zeit eine Änderung ihrer Menge: Alkohol und Essigsäure nehmen ab, Wasser und Essigester, die sich durch ihre Wechselwirkung bilden, nehmen zu. Sind aber die ursprünglichen Mengen der vier Stoffe, in Molekulargewichten gemessen, m , n , m' und n' , so sind sie zu irgend einer Zeit $m - x$, $n - x$, $m' + x$ und $n' + x$, und der Zustand ist durch die einzige Veränderliche x vollkommen definiert. Hiervon findet nur eine Abweichung statt, wenn mehrere unabhängige Reaktionen gleichzeitig verlaufen.

Zur Bestimmung der Veränderlichen können sehr verschiedene Methoden dienen, die man in physikalische und chemische einteilen kann. Insofern nämlich die meisten physikalischen Eigenschaften eine Funktion des chemischen Zustandes der Flüssigkeit sind, kann man jede von ihnen als ein analytisches Hilfsmittel zur Ermittlung

¹⁾ Über nicht homogene Reaktionen vergl. u. a. Bogusky, Zeitschr. physik. Chem. **1**, 558 (1887); Noyes und Cottle, daselbst **27**, 579 (1898); Bodenstein, daselbst **30**, 113 (1899); Rayman und Sulc, daselbst **21**, 481 (1896); Goldschmidt, daselbst **31**, 235 (1899); Bredig und seine Schüler, daselbst **37**, 323 (1901); Drucker, daselbst **36**, 693 (1901); Danneel, daselbst **33**, 415 (1900). Über Einfluss der Gefässwände bei Gasreaktionen Bodenstein, l. c., Van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik Seite 45. Über Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff Bodländer, Langsame Verbrennung (Sammlung Ahrens **3**, Heft 11, 12); Bigelow, Zeitschr. physik. Chem. **26**, 493 (1898); Haber, daselbst **35**, 81 (1900).

des Zustandes benutzen, und wird von den zahlreichen Möglichkeiten diejenige wählen, welche die vorteilhafteste Vereinigung von Bequemlichkeit der Ausführung und Genauigkeit des Ergebnisses erkennen lässt.

Die hier zu verwendenden Eigenschaften kann man als allgemeine und spezielle bezeichnen; erstere haben nicht nur für den zu bestimmenden Stoff, sondern auch für alle anderen Stoffe, welche zugegen sind, wie Lösungsmittel und dergleichen, einen endlichen Wert; so kommt z. B. jedem Körper ein spezifisches Volum oder eine Wärmekapazität zu. Die speziellen Eigenschaften haben endliche Werte nur für einzelne Stoffe, während sie für viele, oder die meisten anderen Stoffe den Wert Null haben; hierzu gehören optisches Drehvermögen, selektive Absorption, elektrische Leitfähigkeit, Löslichkeit in einem zweiten (mit dem ersten nicht mischbaren) Lösungsmittel, elektromotorische Wirksamkeit, u. s. w.

Zu analytischen Zwecken sind die speziellen Eigenschaften durchschnittlich viel besser zu verwerten, als die allgemeinen. Denn die ersteren ändern sich in einer Lösung den Stoffmengen, denen sie zukommen, proportional, und der Fehler in einer Messung einer solchen Eigenschaft bringt einen gleichen relativen Fehler in der daraus berechneten Stoffmenge hervor. Dagegen kann man bei allgemeinen Eigenschaften die Änderung in der Menge eines Bestandteils nur als Differenz zweier Zahlen, welche die Summe jener Eigenschaften für das ganze Gemenge in den beiden zu vergleichenden Zuständen darstellen, ableiten, und die relativen Versuchsfehler multiplizieren sich in dem Verhältnis, in welchem jene Differenz zum Gesamtwert der Eigenschaft steht. Diese Vervielfältigung der Versuchsfehler beträgt unter Umständen sehr viel; Faktoren wie 100 oder 1000 sind nicht selten, so dass zu solchen Zwecken nur allgemeine Eigenschaften angewendet werden können, welche eine sehr genaue zahlenmässige Bestimmung gestatten.

Man wird also in jedem gegebenen Falle zunächst untersuchen, ob man geeignete spezielle Eigenschaften ausfindig machen kann, die sich zu analytischen Zwecken benutzen lassen, und im Falle, dass solche nicht vorhanden, oder nicht anwendbar sind, zu den allgemeinen übergehen. Von diesen wird man diejenige wählen, welche die genaueste Differenzbestimmung gestattet, oder bei gegebener Genauigkeit die, deren Messung am bequemsten und schnellsten möglich ist.

Die chemischen Methoden beruhen auf den Hilfsmitteln der analytischen Chemie und lassen sich in gewichts- und massana-

lytische teilen. Für unsere Zwecke werden wir, wenn irgend möglich, die letzteren vorziehen, da sie bei gleicher Genauigkeit unverhältnismässig weniger Zeit beanspruchen. Alkalimetrische und jodometrische Messungen werden im Vordergrunde stehen, auch sind Methoden, die auf die Volumbestimmung von Gasen hinauskommen, vielfach vorteilhaft zu verwenden.

Bei Verwendung von chemisch-analytischen Methoden ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass während der Ausführung der Analyse (häufig auch durch die analytisch-chemischen Reaktionen selbst) der Zustand des zu analysierenden Gemenges sich ändert. Es dürfen daher nur solche analytische Methoden verwendet werden, deren wesentliche Operation so wenig Zeit erfordert, dass die inzwischen eintretenden Änderungen nur Verschiebungen im Resultat bedingen, die innerhalb der zulässigen Fehler fallen. Je langsamer die zu untersuchende Reaktion verläuft, um so weniger ist man im allgemeinen in der Wahl der analytischen Methoden beschränkt; man wird andererseits bei rasch verlaufenden Vorgängen gezwungen sein, unter Verzicht auf grössere Genauigkeit, die rascheste Methode zu verwenden.

Man wird ferner bei Fällungsanalysen die erste Ausfällung, bei Massanalysen den ersten Farbumschlag als massgebend notieren, ohne Rücksicht auf spätere Nachfällungen oder Farbänderungen.

Sehr häufig wird man die zur wesentlichen analytischen Operation (Titration, Fällung, Filtration, Ausschüttelung etc.) verfügbare Zeit dadurch verlängern können, dass man die Hauptreaktion „unterbricht“ d. h. sehr stark verlangsamt. Zu diesem Zwecke wird man je nach Umständen eine Temperaturerniedrigung, eine Verdünnung, Zusatz von gewissen Stoffen (Säure, Alkali, Natriumacetat etc.), Änderung des Lösungsmittels, Ausschütteln u. s. w., oder mehrere dieser Mittel gleichzeitig anwenden. Umgekehrt wird man häufig in der Lage sein, z. B. durch Katalysatoren die analytisch wichtige Reaktion zu beschleunigen, ohne die Hauptreaktion zu beeinflussen.

Ähnliche Überlegungen gelten für die physikalischen Methoden, insbesondere für diejenigen, bei denen die Einstellung des Gleichgewichts zwischen Versuchsobjekt und Instrument resp. die Ausführung der Messung eine gewisse Zeit erfordert. Dies gilt z. B. bei Bestimmungen von Druck, innerer Reibung, Siedepunkt, Gefrierpunkt und anderen.

Was die Ausführung der Messungen nach den verschiedenen Methoden anlangt, so muss bezüglich der physikalischen auf die einzelnen Abschnitte verwiesen werden, in welchen diese behandelt

worden sind. Das, was sich über die chemischen Methoden allgemeinen sagen lässt, folgt unten.

Massanalytisches Verfahren. Über die Grundlage der Massanalyse und die Einzelheiten ihrer Ausführung sind zwar zahlreiche Anweisungen vorhanden, doch giebt es immerhin manche praktische Regeln, die nicht allgemein berücksichtigt werden.

Die Massanalyse beruht darauf, dass die Menge des zu bestimmenden Stoffes aus dem Volum des verbrauchten Reagens erschlossen wird, welche erforderlich ist, um einen bestimmten, augenfälligen Vorgang, die Endreaktion eintreten zu lassen. So kann man die Menge eines Alkalis aus dem Volum einer Säurelösung von bekanntem Gehalt bemessen, welche erforderlich ist, um in der mit Phenolphthalein rot gefärbten Lösung eben Entfärbung hervorzu- bringen. Die Schärfe der Messung hängt von der Schärfe der Endreaktion ab, und man muss, bevor man irgend ein Verfahren für eine Versuchsreihe anwendet, sich zunächst überzeugen, wie scharf die Endreaktion ist, d. h. wie wenig vom Reagens genügt, um die Erscheinung unzweideutig zu geben. Darnach kann man den Mindestwert der für jede Messung erforderlichen Reagensmengen bestimmen, und über den Massstab der Versuchsanordnung entscheiden, den man aus technischen Gründen thunlichst klein wählt. Man richtet sich so ein, dass der mögliche Fehler jeder einzelnen Messung nicht über ein Prozent ist. Dies gilt für durchschnittliche Versuche; unter Umständen kann natürlich eine grössere Genauigkeit geboten sein, oder man muss sich aus anderen Gründen mit einer geringeren begnügen.

Mit der Verdünnung der Messflüssigkeit nehmen einerseits die von der Volummessung herrührenden Fehler ab¹⁾, andererseits bedingt die schwierige Erkennung der Endreaktion einen zunehmenden Fehler. Man wählt (abgesehen von anderen Umständen) die Verdünnung so, dass ein halber Tropfen (0.02 bis 0.03 ccm) mehr oder weniger von dem Reagens einen deutlich erkennbaren Unterschied giebt.

Um scharfe Endpunkte zu haben, muss man schwache Säuren mit kohlensäurefreiem Alkali oder Baryt und Phenolphthalein als Indikator titrieren; schwache Basen (Ammoniak, Natriumkarbonat) mit starken Säuren und Methylorange oder Congorot. Vergl. Ostwald, Grundlagen der analytischen Chemie. 3. Aufl. Seite 117.

¹⁾ Es sind hier und in der Folge bei derartigen Erörterungen stets relative Fehler gemeint.

Die in der Jodometrie verwandte Natriumthiosulfat-Lösung wird durch eine Spur Natriumkarbonat viel beständiger. Die Oxydation von Sulfitlösungen durch Luft wird durch Zusatz von ein wenig Glycerin oder Mannit sehr stark verlangsamt. Stärkekleister macht man haltbar, indem man ihm eine Messerspitze Quecksilberjodid hinzufügt; die allmähliche Koagulation wird jedoch hierdurch nicht verhindert.

Soll ein Chlorid nach Volhard titriert werden, so setzt man eine bekannte Menge überschüssiger Silbernitratlösung zu, erhitzt, bis der Niederschlag sich zusammenballt, lässt absitzen und filtriert die Lösung ab. Der Niederschlag wird dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen (und die Waschwässer zum Filtrat gegeben). Im klaren Filtrat wird das überschüssige Silber mit Rhodan nach Volhard bestimmt. Bei Bromiden und Jodiden ist eine Filtration nicht erforderlich.

Gefässe zur Beobachtung des Reaktionsverlaufes. Der einfachste Fall liegt vor, wenn die untersuchte Flüssigkeit weder durch Berührung mit Luft, noch durch die im Innern einer teilweise gefüllten Flasche eintretende Verdunstung eine messbare Änderung erleidet. Dann bringt man die im Thermostat vorgewärmten Anteile der Reaktionsflüssigkeit in etwas grösserer Menge zusammen, als für die beabsichtigte Zahl von Einzelbestimmungen erforderlich ist, und lässt sie in einer verschlossenen Flasche bei konstanter Temperatur stehen. Zu passenden Zeiten entnimmt man der Flasche mittelst der Pipette geeignete Flüssigkeitsmengen, um an ihnen die Messung auszuführen. Auf diese Weise kann man z. B. bei Bestimmungen der Zuckerinversion, oder der Methylacetat-Katalyse bei gewöhnlicher Temperatur verfahren.

Die Flasche muss im Thermostat bis nahe zur Mündung untergetaucht sein, damit keine Destillation des Inhaltes an den oberen, kälteren Teil stattfindet. Um diese Stellung auch nach teilweiser Entleerung des Inhaltes zu sichern, beschwert man sie mit einer Bleiplatte, die man bei ständigem Gebrauch mittelst Marineleim, Siegellack, oder einer Mischung von Harz und Wachs an den Boden der Flasche kittet. Pfeffer empfiehlt durch Federn gehaltene Belastungsplatten, die sich bequemer anbringen und entfernen lassen, Fig. 316. Denselben Zweck erfüllen sternförmige Stücke aus Bleiblech, deren Lappen sich um das Gefäss (am besten einen Erlenmeyer-Kolben) schliessen. (Fig. 317).

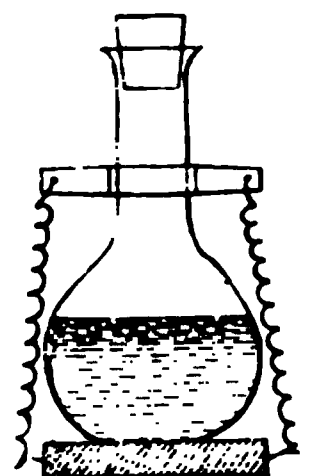


Fig. 316.

Ist eine solche Anordnung nicht anwendbar, so verteilt man die für eine Messung erforderlichen Flüssigkeitsmengen in aus dünnem Glase gezogene Behälter von den beistehenden Formen (Fig. 318). I und II dienen bei gewöhnlicher Temperatur für Gemische, welche

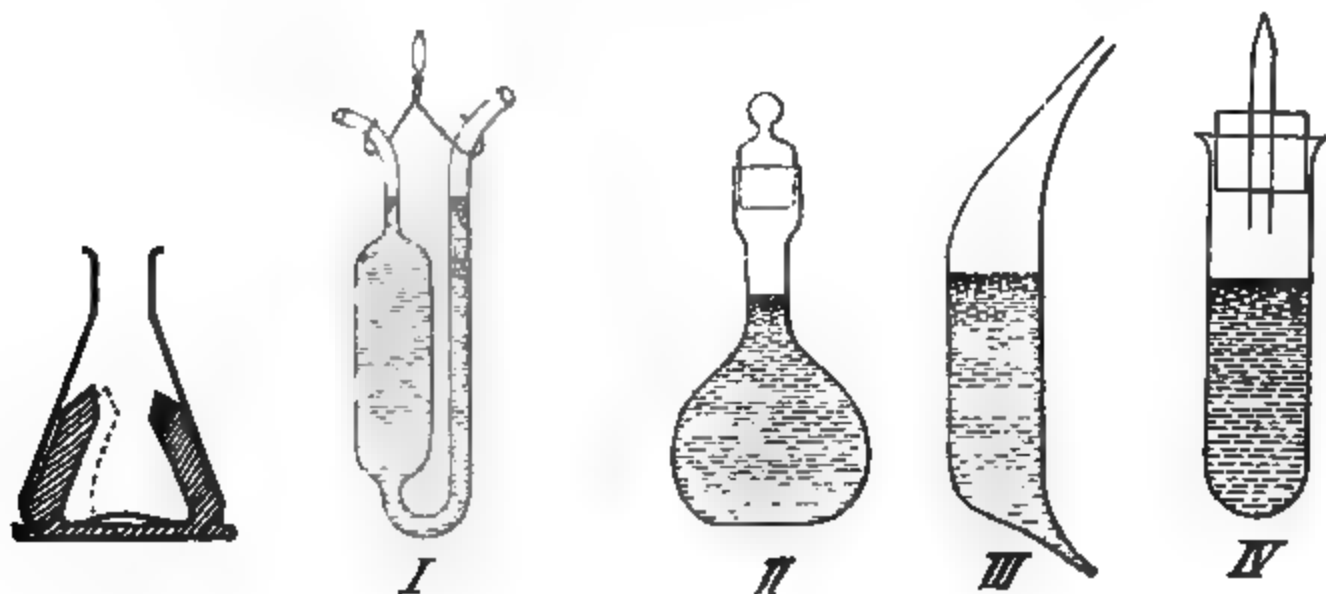


Fig. 317.

Fig. 318.

einen flüchtigen oder durch die Bestandteile der Luft veränderlichen Stoff enthalten; I wird an beiden Enden entweder zugeschmolzen, oder, was in vielen Fällen angeht, durch Kügelchen von Klebwachs verschlossen. II ist ein Messkölbchen mit Marke und Glasstopfen bei welchem man den oberen Teil des Halses recht kurz hält.

Für höhere Temperaturen dient III, welches mittelst einer Pipette mit schmalen Schnabel durch die obere Öffnung gefüllt wird; es muss darauf geachtet werden, dass dieser Teil nicht benetzt wird. Nach dem Füllen wird zugeschmolzen.

Handelt es sich bei höherer Temperatur (bis 100°) nur darum, die Verdunstung des Wassers zu vermeiden, so kann man in vielen Fällen einfache Cylinder von der Gestalt der Probierröhrchen anwenden, die mit einem Kautschukstopfen, der eine kapillar ausgezogene Glasröhre trägt, verschlossen werden. (Fig. 318, IV.) Diese Anordnung hat sich beispielsweise bei Messungen der Inversion des Rohrzuckers durch sehr verdünnte Säuren bei 100° bewährt.

Ebenfalls bei höheren Temperaturen gewährt häufig die sog. Landoltsche Form Fig. 319 Vorteile. Die beiden Anteile des Reaktionsgemenges werden getrennt in die beiden Schenkel des Reaktionsgefäßes gebracht, worauf man das Rohr zuschmilzt und das Gefäß in den Thermostat bringt, wo die beiden Flüssigkeitsanteile die Versuchstemperatur annehmen. Im gewünschten Moment wird

die Reaktion durch Umkehren des Gefäßes und kräftiges Durchschütteln in Gang gebracht.

Um die Gefässe Fig. 318, III und 319 zu öffnen, ritzt man die ausgezogenen Enden mit dem Glasmesser an und bricht die Spitze ab, wozu zweckmässig ein aus Glasstab gebogener Haken dient. Gefässe, in denen starker Überdruck herrscht, werden — wie es beim Öffnen der „Bombenröhre“ üblich ist — durch Hineinhalten der äussersten Spitze in eine Flamme geöffnet.

Bei der Analyse kann man meist so verfahren, dass die Hauptmenge des Inhalts ohne viel Sorge um die Vollständigkeit der Entleerung in einen geeigneten Behälter übergeführt und annähernd titriert wird. Mit dieser Flüssigkeit wird dann das Gefäss nachgespült, und die Titrierung sorgfältig beendet.

Bei allen feineren Messungen hat man zu beachten, dass Glasgefässe, namentlich ungebrauchte, an wässrige Lösungen Alkali abgeben, und zwar besonders bei höheren Temperaturen. Es werden gegenwärtig Glassorten in den Handel gebracht, welche in dieser Beziehung besonders widerstandsfähig sind¹⁾, und in Fällen, in denen es hierauf ankommt, wird man die Geräte aus solchem Glase anfertigen. Ein gutes Mittel, diesen Fehler auch bei gewöhnlichem Glase sehr einzuschränken, ist die Behandlung der Gläser mit Wasserdampf. (Siehe Seite 403).

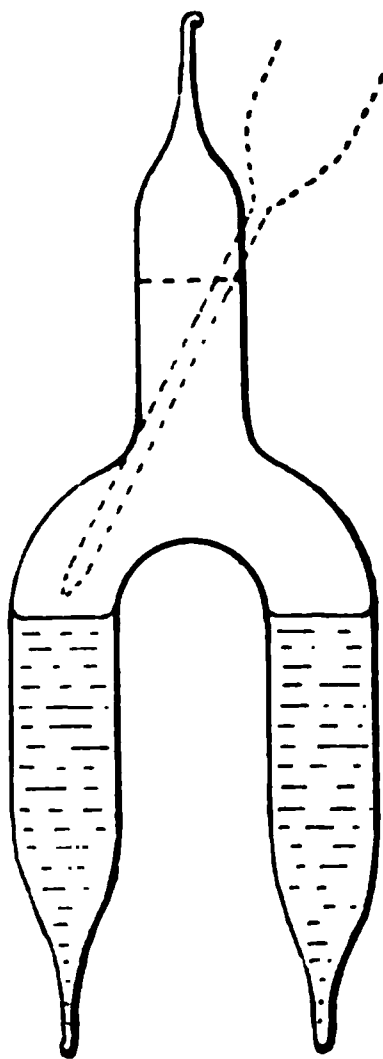


Fig. 319.

Beispiel. Katalyse von Methyl- oder Äthylacetat durch verdünnte Säuren²⁾. Man richtet sich eine Bürette nebst Vorratsflasche nach Fig. 84 und 85 Seite 138 her und füllt in letztere eine etwa $\frac{1}{10}$ äquivalent normale Lösung von Barythydrat oder kohlensäurefreiem Natron (vergl. Seite 424).

Zur Herstellung einer klaren Barytlösung verfährt man zweckmässig folgendermassen. (Die Angaben gelten für 1 Liter der $\frac{1}{10}N$ -Lösung). Man löst in der Siedehitze 20 bis 30 g Barytkrystalle in etwa 250 ccm Wasser und lässt die trübe Flüssigkeit erkalten, wobei man während des Erkaltes die Kochflasche mit einem Stopfen schliesst, der mit einem Natronkalkrohr versehen ist. Beim Erkalten

¹⁾ Insbesondere von Schott und Genossen, Jena.

²⁾ Ostwald, Journ. f. pr. Chemie 28, 449 (1883).

krystallisiert das überschüssige Hydrat aus und reisst das Karbonat mit, sodass man eine klare gesättigte Lösung erhält, die bei Zimmertemperatur 0.4 bis 0.5 äquivalent normal ist. Man spült dann die Vorratsflasche und Bürette mit kohlensäurefreier Luft aus, füllt etwa $\frac{3}{4}$ Liter kohlensäurefreies (Leitfähigkeits)-Wasser (Seite 421) hinein, saugt nochmals kohlensäurefreie Luft durch und hebert oder saugt etwa 200 bis 250 ccm der gesättigten Lösung in die Flasche (am einfachsten durch ein Glasrohr, das an Stelle der Ausflussspitze der Bürette kommt). Durch kräftiges wiederholtes Schütteln, mehrfaches Füllen und Entleeren der Bürette wird der Inhalt vermischt. (Fehler durch schlechtes Vermischen sind nicht selten.)

Nach der genauen Gehaltsbestimmung (z. B. mit Kaliumtetroxalat oder Bernsteinsäure) stellt man mittelst dieses Barytwassers halbnormale Lösungen einiger Säuren (z. B. Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Monochloressigsäure) her und richtet einen Thermostaten auf konstante Temperatur, etwa 25°. In kleine, mit Bleibeschwerung versehene (S. 452) und durch Dämpfen gereinigte (S. 403) Fläschchen von 50 ccm Inhalt, die man mit numerierten, paraffinierten¹⁾ Korkstopfen versieht, kommen zunächst 40 ccm der Säurelösung, die nach dem Anwärmen im Thermostat mit 2 ccm Methylacetat versetzt und kräftig umgeschüttelt werden. Man macht unmittelbar darauf die erste Titration mit 2 ccm der Flüssigkeit, und notiert die Zeit, um welche man den ersten Tropfen des Barytwassers zur Lösung hat fließen lassen, als den Anfangspunkt des Reaktionsverlaufes.

Zu passenden Zeiten, anfangs nach je 20 bis 30 Minuten, später nach längeren Pausen, werden weitere Proben herausgenommen (wobei das Fläschchen stets im Wasser des Thermostats verbleiben muss) und titriert. Ein Rest von mindestens 10 ccm bleibt mindestens zwei Tage im Thermostat stehen und dient zur Bestimmung des Endzustandes.

¹⁾ Um Korkstopfen zu paraffinieren, wird geschmolzenes Paraffin in einem Becherglase auf etwa 120—130° erhitzt. Die Stopfen werden vollständig eingetaucht (wozu man sie zweckmässig auf einen zugespitzten Draht spießt) und so lange im heissen Paraffin gelassen, bis die erste Gasentwicklung vorüber ist; hierauf bringt man sie rasch in kaltes Wasser. Derartige Stopfen sind nur bis zu einer gewissen Dicke paraffiniert und noch einigermaßen elastisch. Um Kork, Holz etc. durch und durch zu paraffinieren, lässt man sie längere Zeit vollständig bedeckt im heissen Paraffin und lässt sie darin bis unter 100° erkalten.

Das Paraffin darf man nicht im Becherglas erstarren lassen, da beim Wiedererwärmen das Glas springt. Man giesst es in eine flache Schale und bohrt vor dem Schmelzen einige Löcher bis auf den Boden.

Ist a_0 der Anfangstiter der Flüssigkeit in ccm Barytwasser, $a_1, a_2 \dots$ die bei den späteren Titrationsen verbrauchten Mengen Barytwasser und A endlich der konstante Schlusstiter nach Erreichung des Endzustandes, so muss die Beziehung erfüllt sein

$$\frac{\log (A - a_0) - \log (A - a_n)}{0.4343 t_n} = \text{konst.}$$

wo t die Zeit bedeutet. Es ist üblich, t in Minuten zu rechnen.

Die Gleichung ergibt sich daraus, dass, wenn C_0 die ursprüngliche Konzentration des Esters, und C_t die zur Zeit t noch vorhandene ist, die Reaktionsgleichung erster Ordnung zur Beziehung $\ln \frac{C_0}{C_t} = kt$ führt, wo k eine Konstante ist. Nun ist C_0 proportional $A - a_0$, C_t proportional $A - a_n$, woraus durch Substitution die obige Gleichung folgt.

Einen etwaigen Gang der Konstante lässt die obige Art der Berechnung weniger leicht erkennen, als eine andere, bei der die Zeit und die Konzentrationsänderung nicht von Anfang ab gerechnet werden, sondern von Titration zu Titration. Es seien a_m und a_n zwei Titrationsen zu den Zeiten t_m und t_n . Die Formel lautet dann

$$\frac{\log (A - a_m) - \log (A - a_n)}{t_n - t_m} = 0.4343 k.$$

Denselben Vorteil gewährt auch die angenäherte Beziehung (die rechnerisch häufig einfacher zu behandeln ist)

$$\frac{2 (a_m - a_n)}{[(A - a_m) + (A - a_n)] (t_n - t_m)} = k.$$

Sie ergibt sich unmittelbar aus der Differentialgleichung des Reaktionsverlaufes

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C, \text{ oder } -\frac{dC}{C \cdot dt} = k,$$

wenn man berücksichtigt, dass man für nicht zu grosse Zeitintervalle $\frac{dC}{dt}$ durch $\frac{\Delta C}{\Delta t}$ ersetzen kann. Die Änderung der Konzentration des Esters (ΔC) ist proportional der Titerzunahme $a_m - a_n$; die mittlere Konzentration (C) des noch vorhandenen Esters während des Zeitintervalls t_m bis t_n ist gleich dem arithmetischen Mittel aus der Konzentration zur Zeit t_m (d. h. $A - a_m$) und der zur Zeit t_n (d. h. $A - a_n$), also $\frac{(A - a_m) + (A - a_n)}{2}$.

Die Konstante ist für halbnormale Salzsäure, welcher 2.5 Volumprozent Methylacetat hinzugefügt wird, bei 25° gleich 0.0032. Der Mittelwert verschiedener unabhängiger Reihen muss auf weniger als 1% übereinstimmen, die aus den einzelnen Messungen berechneten Konstanten werden in den mittleren Perioden der Zersetzung, wo sie am genauesten ausfallen, bis 3% vom Mittel abweichen dürfen.

Man berechne den Einfluss eines Titrierfehlers von bestimmter Grösse (z. B. 0.05 ccm) sowie eines Zeitfehlers (z. B. von 5 Sekunden) auf die relative Genauigkeit der Konstante nach S. 4, und zeichne die erhaltene Beziehung für verschiedene Werte von C_1 oder $A - a_1$ auf, wo C_1 in Prozenten der Gesamtmenge C_0 auszudrücken ist. Es ergibt sich, dass im Anfang die Zeitfehler, zum Schluss die Titrationsfehler einen relativ grossen Einfluss haben

Beispiel. Inversion des Rohrzuckers. Durch Auflösen von 20 g ungeblautem Zucker in Wasser zu 100 ccm und sorgfältiges Filtrieren stellt man eine zwanzigprozentige, vollkommen klare Lösung her, die man, wenn man sie längere Zeit aufbewahren will, am besten durch halbstündiges Erhitzen im Dampfbade sterilisiert. Dazu lassen sich sehr bequem die zur Aufbewahrung von Kindermilch dienenden Flaschen nach Soxhlet mit selbstthätigem Verschluss (nach Art des Bunsenschen Ventils) benutzen, welche man bei den Händlern mit medizinischen Geräten erhalten kann; man benutzt die grösseren Flaschen von 0.2 bis 0.3 l, und versäumt nicht, sie vor dem Gebrauch mit Dampf auszublasen.

Eine andere Art der vorübergehenden Sterilisierung besteht im Hinzufügen von etwas Kampfer, Thymol oder Quecksilberjodid zur Zuckerlösung.

Von dieser auf die Versuchstemperatur (25°) vorgewärmten Lösung werden 10 ccm mit 10 ccm gleichfalls vorgewärmter normaler Lösung der Säure (Chlorwasserstoff, Schwefelsäure) in einer 20 ccm haltenden Flasche vermischt und alsbald auf ihre Drehung untersucht. Zu diesem Zweck hat man vorher das Polarisationsrohr von der Gestalt Fig. 167 Seite 258 auf die Versuchstemperatur vorgewärmt, indem man den Mantel mit Wasser von 25° füllt und das Ganze einige Zeit im Thermostaten verweilen lässt. Man spült darauf das Beobachtungsrohr mit einigen ccm des Reaktionsgemenges aus und füllt hierauf das ganze Rohr und einen Teil des Einfüllrohres mit dem Reaktionsgemisch. Durch Neigen und Klopfen lassen sich etwaige Luftblasen leicht aus dem Beobachtungsrohr in das Einfüllrohr bringen. Die Flüssigkeit bleibt während des ganzen

Reaktionsverlaufes im Beobachtungsrohr, welches nur während der Beobachtungen aus dem Thermostaten genommen wird, wo es an zwei Drahtaken hängt, so dass das Einfüllrohr über das Niveau der Badflüssigkeit herausragt. Vor der Beobachtung müssen natürlich die Deckgläser trocken gewischt werden. Durchfliessenlassen von Wasser durch den Mantel während der Beobachtung ist bei raschem Arbeiten überflüssig. Statt eines Polarimeters kann zweckmässig ein Saccharimeter verwendet werden (Auerlicht als Lichtquelle).

In den ersten Phasen der Inversion verläuft der Vorgang so schnell, dass man bei wiederholten Einstellungen immer kleinere Werte erhält. Man macht alle 10 Sekunden eine Ablesung und nimmt aus drei oder fünf Ablesungen das Mittel, welches für die Zeit der mittleren Ablesung als gültig angesehen wird. Man lässt von der ersten Messung, durch die der Anfangspunkt bestimmt wird, bis zur zweiten etwa 30 Minuten vergehen und nimmt später zunehmend grössere Zwischenräume.

Man stellt 10 bis 20 Beobachtungen des Inversionsverlaufes, und dann nach einer Zeit, welche zehnmal so lang ist, als die zur halben Inversion erforderliche, die Messung des Endzustandes an. Sind $a_0, a_1, a_2 \dots$ die einzelnen Ablesungen, wo a_0 die erste ist, von der ab die Zeit gerechnet wird und A die schliessliche Ablesung in Graden und deren Decimalen, so gilt die Beziehung

$$\frac{\log (a_0 - A) - \log (a_n - A)}{t_n} = 0.4343 \cdot k$$

wo a_n eine der Ablesungen a_1, a_2, \dots und t_n die zugehörige Zeit ist. Bei der Rechnung ist auf das Zeichen des Winkels zu achten, welcher von positiven Werten durch Null zu negativen übergeht.

Analog den Seite 455 gemachten Betrachtungen können auch in diesem Fall die Formeln

$$\frac{\log (a_m - A) - \log (a_n - A)}{t_n - t_m} = 0.4343 \cdot k$$

$$\text{und} \quad \frac{2 (a_n - a_m)}{(t_n - t_m) [(a_m - A) + (a_n - A)]} = k$$

benutzt werden.

Man zeichne sich die Beziehung zwischen a und t in rechtwinkligen Koordinaten auf, und diskutiere den Einfluss der Fehler in a auf den Wert der Konstanten, um das Gebiet zu ermitteln, in welchem die Messungen die besten Werte der Konstanten ergeben.

Chlorwasserstoffsäure, auf die angegebene Weise in normaler Lösung mit einem gleichen Volum 20-prozentiger Zuckerlösung vermischt, giebt für die Konstante den Wert 0.00472. Die einzelnen Messungen werden bei guter Arbeit nicht mehr als ein Prozent vom Mittel abweichende Konstanten geben.

Ein analoger Versuch mit Essigsäure geht fast genau zweihundertmal langsamer, die erste einigermaßen brauchbare Messung kann erst nach 5 bis 6 Tagen gemacht werden. Da in solchen Fällen der Endzustand nicht abgewartet werden kann, muss man die demselben entsprechende Drehung nach der Regel berechnen, dass für jeden Grad Rechtsdrehung der Rohrzuckerlösung vor der Inversion $(0.44 - 0.005 t)$ Grad Linksdrehung nach vollständiger Inversion auftreten, wo t die Temperatur ist. Für 25° beträgt also die Linksdrehung 0.315° für jeden ursprünglichen Grad Rechtsdrehung. Die Formel ist zwar nicht völlig genau, indessen ist der etwaige Fehler nur gering und erreicht niemals ein Prozent des ganzen Wertes. Bei relativen Bestimmungen ist sein Einfluss völlig verschwindend.

Beispiel. Verseifung von Äthylacetat durch Natronlauge. Man stellt sich nach Seite 424 etwa $\frac{1}{40}$ n kohlensäurefreie Natronlauge her, deren Titer mit Kaliumtetraoxalat oder Bernsteinsäure festgestellt wird. Durch Abwägen und Lösen in Wasser stellt man sich ferner eine etwa $\frac{1}{60}$ n Äthylacetatlösung her. Je 50 ccm der vorgewärmten Lösungen werden vermischt und kräftig durchgeschüttelt, worauf sofort 10 ccm herausgenommen und rasch¹⁾ mit ca. $\frac{1}{100}$ n Salzsäure (Phenolphthaleïn) titriert werden. Anfangs nach 3 später nach 5, 10, u. s. f. Minuten werden derartige Titrationen (im ganzen 8) wiederholt. Von dem Rest werden 10 ccm abpipettiert und etwa eine halbe Stunde auf 100° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Schlusstiter bestimmt, der dem Überschuss des Natronhydrats über das Äthylacetat proportional ist.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$\frac{\log a_t + \log (a_0 - a_e) - \log a_0 - \log (a_t - a_e)}{a_e \cdot t} = 0.4343 k.$$

Hier bedeutet a den Titer des Reaktionsgemenges, d. h. die Anzahl ccm Salzsäure, die zur Neutralisation der herauspipettierten Menge erforderlich sind, und zwar a_t den Titer zur Zeit t (gerechnet

¹⁾ Man kann langsamer arbeiten, wenn man die herauspipettierten 10 ccm in überschüssige titrierte (kalte) Salzsäure fließen lässt und den Überschuss mit Natronlauge zurücktitriert.

von der ersten Titration) a_o den Anfangstiter, a_e den Endtiter. Will man die Konstante für jedes Zeitintervall einzeln berechnen (vergl. Seite 455), so benutzt man die Formel

$$\frac{\log a_n + \log (a_m - a_e) - \log a_m - \log (a_n - a_e)}{a_e \cdot (t_n - t_m)} = 0.4343 k.$$

oder angenähert:

$$\frac{a_m - a_n}{t_n - t_m} \left(\frac{a_m + a_n}{2} \right) \frac{1}{\left(\frac{a_m + a_n}{2} - a_e \right)} = k.$$

Um diese Konstante mit anderweitigen Messungen vergleichen zu können, muss man a in einer bestimmten Konzentrationseinheit (z. B. Grammäquivalente im Liter) ausdrücken; hierzu multipliziert man sie mit dem Faktor $\frac{v}{1000 \cdot N}$, wo v das herauspipettierte Volum in ccm, N der Titer der Salzsäure ist. Im obigen Beispiel war $v = 10$, $N = 0.01$, so dass der Faktor den Wert Eins hat. Bei den in Beispiel 1 und 2 behandelten Vorgängen ist die Konstante unabhängig von der Konzentrationseinheit.

Über Berechnung der Verseifungsgeschwindigkeit bei überschüssigem Ester, vergl. Reicher, Lieb. Ann. **228**, 257 (1885); bei äquivalenten Mengen Warder, Ber. **14**, 1361 (1881); bei nahezu äquivalenten Mengen Arrhenius Zeitschr. physik. Chemie **1**, 110 (1887).

Beispiel. Katalyse der Reaktion zwischen Persulfat und Jodwasserstoff durch Eisen- und Kupfersalze¹⁾. Man stellt sich folgende angenäherte Lösungen her: 2.1 g Kaliumpersulfat gelöst zu 250 ccm; 5.0 g Jodkalium gelöst zu 250 ccm; 250 ccm $\frac{1}{10}$ n Schwefelsäure ($= \frac{1}{2} H_2 SO_4$ in 40 Litern); 0.05 g Eisenvitriol kryst. gelöst in 1 Liter; 0.04 g Kupfervitriol gelöst in 1 Liter. Sämtliche Lösungen, sowie etwa 250 ccm Wasser zum Verdünnen werden im Thermostaten auf 25° vorgewärmt. Ferner richtet man sich eine Titrierflasche von 1 Liter nach Seite 138 ein, die mit ca. $\frac{1}{100}$ n Natriumthiosulfat (2.5 g krystallis. Salz im Liter) beschickt wird. Erforderlich sind ferner eine 50 ccm und eine 20 ccm Pipette, beide mit weiter Ausflussöffnung.

1. Man bringt in einen 250 ccm Kolben in der angegebenen Reihenfolge: 100 ccm Wasser, 50 ccm Persulfat, 50 ccm Schwefelsäure und 50 ccm Jodkalium, worauf sofort gut durchgeschüttelt

¹⁾ Price, Zeitschr. physik. Chem. **27**, 474 (1898).

wird. Den Moment des Zubringens der Jodkaliumlösung notiert man als Anfangspunkt der Zeitzählung. Die Lösung enthält $\frac{1}{80}$ Äquivalent Persulfat und $\frac{1}{40}$ Äquivalent Jodkalium im Liter.

Anfangs nach je 5 Minuten, später seltener entnimmt man dem Gemenge je 20 ccm und lässt sie in ca. 100 ccm eisgekühltes Wasser fließen, worauf das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärke titriert wird. Als Zeitpunkt der Titration wird der Moment gerechnet, wo die Reaktion durch Verdünnung mit kaltem Wasser „unterbrochen“ wird.

2. Man wiederholt den Versuch mit einem Gemenge von 50 ccm Wasser, 50 ccm Persulfat, 50 ccm Schwefelsäure, 50 ccm Eisenlösung und 50 ccm Jodkaliumlösung. (Die Mischung enthält jetzt ca. $\frac{1}{32000}$ Mol Fe^{++} pro Liter.) Man titriert alle 2 Minuten.

3. Ganz wie 2., nur nimmt man an Stelle der Eisenlösung 50 ccm Kupferlösung. (Die Mischung enthält $\frac{1}{32000}$ Mol Cu^{++} im Liter.)

4. Versuch mit 50 ccm Persulfat, 50 ccm Schwefelsäure, 50 ccm Schwefelsäure, 50 ccm Kupferlösung, 50 ccm Eisenlösung und 50 ccm Jodkaliumlösung. Man titriert anfangs jede Minute.

Man zeichnet die Ergebnisse der Titrationsen als Funktion der Zeit in Koordinatenpapier und vergleicht in den vier Versuchen die Zeiten, welche gleichen Konzentrationen des ausgeschiedenen Jods (z. B. einem Verbrauch von 8.0 ccm Thiosulfat) entsprechen. Diese Zeiten sind in den vier Versuchen angenähert 90, 60, 60, 25 Minuten. Die gleichzeitige Anwesenheit von je $\frac{1}{32000}$ Mol Fe^{++} und Cu^{++} vervierfacht also die Geschwindigkeit.

Bestimmung der Ordnung des Reaktionsverlaufes. Die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit (G) d. h. der Konzentrationsabnahme¹⁾ der reagierenden Stoffe pro Zeiteinheit von der jeweiligen Konzentration der reagierenden Stoffe lässt sich in vielen Fällen durch die Formel

$$G = -\frac{dC}{dt} = k \left(C_A^p \times C_B^q \times \dots \right)$$

mehr oder weniger genau darstellen, wo G die Geschwindigkeit, C_A , $C_B \dots$ die Konzentrationen der reagierenden Stoffe A , $B \dots$; p , $q \dots$ positive meist nahezu ganzzahlige Exponenten, k eine Konstante — die sog. Geschwindigkeitskonstante — bedeuten. Die Summe der Exponenten $p + q + \dots = n$ ist die sog. Ordnung des Reaktionsverlaufes, deren Ermittlung von erheblichem Interesse ist, da sie

¹⁾ Nicht der „relativen“ resp. „prozentischen“ Konzentrationsabnahme.

häufig nähere Einblicke in das, was man den „Mechanismus der Reaktion“ nennt, gestattet.

Erster Weg. Man setzt für $p, q \dots$ probeweise die Werte 1, 2 oder 3 ein¹⁾ und prüft das Beobachtungsmaterial daraufhin, für welche Werte von $p, q \dots$ der Proportionalitätsfaktor k am besten den Charakter einer Konstanten zeigt. Die Prüfung wird sowohl an der Differentialformel

$$(G=) - \frac{dC}{dt} = k \left(C_A^p \times C_B^q \times \dots \right)$$

wie an der integrierten Form

$$\frac{f(C)}{t} = k$$

(wo f ein Funktionszeichen, t die Zeit ist) ausgeführt.

Es wird die Konstanz des Faktors k sowohl in jeder Versuchsreihe, als auch in verschiedenen — mit verschiedenen Anfangskonzentrationen angestellten — Versuchsreihen geprüft. Die Geschwindigkeit G kann angenähert als Konzentrationsänderung dividiert durch die zugehörige Zeitdifferenz $\left[\pm \frac{C_m - C_n}{t_m - t_n} \right]$ bestimmt werden, wenn man keine zu grossen Zeit- resp. Konzentrationsdifferenzen in Betracht zieht. Vergl. Seite 455.

Zweiter Weg. Man sucht (am besten durch graphische Darstellung) aus dem gesamten Beobachtungsmaterial solche Zustände heraus, wo die Konzentrationen sämtlicher Stoffe bis auf einen (A) gleich sind. Das Verhältnis der Geschwindigkeiten

$$\frac{G_1}{G_2} \text{ ist dann } = \frac{C_{A_1}^p}{C_{A_2}^p}; \text{ woraus } p = \frac{\log G_1 - \log G_2}{\log C_{A_1} - \log C_{A_2}}$$

In ähnlicher Weise werden die anderen Exponenten ermittelt.

Man kann auch zwei solche Zustände vergleichen, wo in einem Fall sämtliche Konzentrationen H -mal so gross sind als im anderen. Die Reaktionsordnung $n = p + q \dots$ ist dann $= \frac{\log G_1 - \log G_2}{\log H}$.

Experimentell ist es häufig einfacher, die Anfangs-Konzentrationen in der obigen Weise willkürlich zu variieren und mithin die Anfangs-Geschwindigkeiten zu vergleichen.

¹⁾ Reaktionsverläufe höherer, als dritter Ordnung, sind bisher nur ganz wenige bekannt.

Dritter Weg. Man stellt zwei Versuchsreihen an, so dass in einer Versuchsreihe sämtliche Anfangskonzentrationen H mal so gross sind, als in der anderen und vergleicht die Zeiten, welche erforderlich sind, damit ein bestimmter Bruchteil des gesamten Vorganges abläuft (z. B. damit $\frac{1}{8}$, oder die Hälfte des im Überschuss vorhandenen Stoffes verschwunden ist).

Bei Reaktionsverläufen erster Ordnung sind die Zeiten unabhängig von H ; bei Verläufen zweiter Ordnung umgekehrt proportional H , bei Verläufen n -ter Ordnung umgekehrt proportional H^{n-1} .

Der vierte Weg ist nahe verwandt mit dem zweiten Wege. Man nimmt alle Stoffe bis auf einen (A) in so grossem (mindestens fünffachen) Überschuss gegenüber A , dass deren Konzentrationen während des ganzen Reaktionsverlaufes als praktisch konstant angesehen werden können. Die Geschwindigkeit hängt dann nur von der Konzentration von A ab und man ermittelt (bei konstant gehaltener Konzentration von $B, C \dots$) den Exponenten p nach einer der obigen Methoden. In gleicher Weise findet man q u. s. w.

Häufig bewirken die Reaktionsprodukte eine Störung des normalen Reaktionsverlaufes. Der erste Weg führt dann nicht zum Ziel; die drei anderen nur dann, wenn man Anfangsstadien vergleicht, wo die Menge der Reaktionsprodukte noch klein ist. Umgekehrt kann häufig das Hinzufügen eines Überschusses der Reaktionsprodukte den Verlauf einer Reaktion regelmässig machen.

Nach Van't Hoff sind die Exponenten $p, q \dots$ aus theoretischen Gründen identisch mit dem Molekularkoeffizienten der Stoffe A, B u. s. w. in der chemischen Gleichung, welche den Vorgang darstellt. Die sehr zahlreichen Abweichungen von dieser Regel sind meist Fingerzeige dafür, dass die chemische Bruttoformel den Vorgang nicht genügend darstellt und dass sehr rasch verlaufende Zwischenreaktionen stattfinden.

Näheres bei Van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik; Van't Hoff, Vorlesungen über theoretische Chemie, I, Seite 170; 3, 116; Ostwald, Lehrbuch der Allgem. Chem. (2. Aufl.) 2, (2), 199; Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.) 505, 616; hier sehr reichhaltige Litteraturangaben.

Einundzwanzigstes Kapitel.

Anwendung physiko-chemischer Methoden auf chemische Fragen.

Konstitutionsbestimmungen. Unter Konstitutions- oder Strukturformel versteht man diejenige chemische Formel, welche in möglichst übersichtlicher Weise vom chemischen Verhalten möglichst vollständig Rechenschaft giebt. Für die Wahl der einen oder anderen Schreibweise sind mithin nur chemische Gesichtspunkte massgebend. Sehr häufig gehen aber Änderungen im chemischen Verhalten mit solchen im physikalischen Verhalten parallel, so dass das physikalische Verhalten häufig Fingerzeige für die Bevorzugung der einen oder anderen Konstitutionsformel geben kann.

Reichhaltige Zusammenstellungen über derartige Beziehungen finden sich bei Van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie (Braunschweig bei Vieweg und Sohn, 1900), Heft III (Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung); Nernst, Theoretische Chemie (2. und 3. Auflage, Stuttgart bei Enke, 1898 und 1900) Seite 266 bis 334 und 468; Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie (3. Aufl., Braunschweig bei Vieweg und Sohn, 1898), Bd. I, Abteilung 3 (Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung); Richter-Anschütz, Organische Chemie (9. Aufl., Bonn bei Cohen, 1900), Bd. I, Einleitung; Herz, Über die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten (Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von F. Ahrens, Bd. III, Heft 7 und 8 (1898); Stuttgart bei Enke); Über die Molekulargrösse der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande (daselbst Bd. IV, Heft 10; 1899); Scholtz, Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen (daselbst Bd. IV, Heft 9; 1899).

An dieser Stelle wird daher eine kurze Übersicht genügen.

1. Durch Ermittlung des Molekulargewichtes, sei es im dampfförmigen, sei es im gelösten Zustande, wird die Auswahl unter den möglichen Formeln sehr stark eingeschränkt.

Hydroxylhaltige Verbindungen in hydroxylfreien Lösungsmitteln zeigen sehr häufig zu grosse (bis dreifache) Molekulargewichte. Da das kleinste Molekulargewicht von Interesse ist, so

sind in solchen Fällen hydroxylhaltige Lösungsmittel (Essigsäure, Phenol, Wasser) anzuwenden.

2. Das Molekularvolum (= Molekulargewicht : Dichte) flüssiger Verbindungen bei ihrem Siedepunkte ist wesentlich additiv, doch üben doppelte oder dreifache Kohlenstoffbindungen, Ringschliessung, Symmetrie, Art der Sauerstoffbindung, einen merklichen Einfluss aus.

Auch auf das Molekularvolum gelöster Stoffe üben Konstitutionsverschiedenheiten einen Einfluss aus.

3. Die Siedepunkte organischer Verbindungen zeigen bei Substitutionen und Additionen sehr häufig gewisse additive Regelmässigkeiten, von denen hydroxylhaltige Stoffe fast immer eine Ausnahme machen. Von Isomeren ist im allgemeinen das symmetrischste das flüchtigste. Bei mehrfacher Substitution in aliphatischen Kohlenwasserstoffketten durch negative Gruppen (Halogene, NO_2 , etc. . .) hat das Isomere, bei dem diese Gruppen „am dichtesten zusammengedrängt sind“, den niedrigsten Siedepunkt.

4. Die Kenntnis der Schmelzpunktsregelmässigkeiten, insbesondere die Kenntnis der konstitutiven Beeinflussung, ist zu wenig entwickelt¹⁾, als dass sich darauf eine Methode der Konstitutionsbestimmung gründen liesse, wohl aber kann der Schmelzpunkt als wertvolles Hilfsmittel zur Identifizierung dienen. Um zu prüfen, ob der Stoff x identisch mit dem bekannten Stoff A ist (der x den gleichen Schmelzpunkt wie x hat), bestimmt man den Schmelzpunkt eines Gemenges von x und A . Wenn x und A identisch sind, ist der Schmelzpunkt gleich dem von x und A , im anderen Falle ist er niedriger.

Es ist zu beachten, dass der Schmelzpunkt polymorpher Formen desselben Stoffes verschieden ist. Der nach Seite 183 durch Ansetzen der überkalteten Schmelze bestimmte Schmelzpunkt hängt daher von der krystallographischen Form des hineingebrachten Partikels ab.

5. Das Verhältnis
$$\frac{\text{Molekulare Verdampfungswärme}}{\text{Absolute Siedetemperatur}}$$

hat für die meisten Flüssigkeiten den Zahlenwert von etwa 200, wenn man das Molekulargewicht im Dampfzustand nimmt und die Verdampfungswärme in kleinen Kalorien rechnet. Bei hydroxylhaltigen Stoffen ist dieses Verhältnis grösser als 200.

In Zusammenhang mit obigem steht die Thatsache, dass die

¹⁾ Vergl. Nernst und Hesse, Siedepunkt und Schmelzpunkt. Vieweg & Sohn, Braunschweig.

molekulare Siedepunktserhöhung, d. h. die Siedepunkterhöhung die ein Mol eines Stoffes gelöst in 100 g Lösungsmittel verursacht, für die meisten Lösungsmittel $= 0.00096 \frac{T}{M}$ ist (wo T die absolute Siedetemperatur, M das Molekulargewicht des Lösungsmittels in Dampfzustand bedeutet) und dass bei hydroxylhaltigen Stoffen der Faktor von $\frac{T}{M}$ kleiner ist.

6. Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen sind im wesentlichen additiv, doch machen sich konstitutive Einflüsse insofern bemerkbar, als einfache, doppelte, dreifache Bindung und Ringschliessung durch additive Glieder berücksichtigt werden müssen. Die Verbrennungswärme isomerer Säuren geht parallel mit ihrer Dissociationskonstante.

7. Beim Brechungsexponenten organischer Verbindungen machen sich zahlreiche konstitutive Einflüsse geltend, wie aus der Tabelle Seite 234 ohne weiteres hervorgeht. Noch stärker ist der Einfluss der Konstitution bei der Dispersion.

8. Die Farbe, mit anderen Worten die Lage und Stärke der Absorptionsstreifen hängt in erheblichem Masse von der Konstitution ab, da sie stets an das Vorhandensein gewisser Radikale gebunden ist, so dass Isomere häufig eine verschiedene Farbe zeigen.

9. Ebenso wie die Farbe ist auch das Fluoreszenzvermögen in hohem Masse von der Konstitution abhängig.

10. Eine rein konstitutive Eigenschaft ist die Drehung der Polarisationssebene, insofern als diese Eigenschaft an das Vorhandensein eines „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“ gebunden ist.

11. Der Temperaturkoeffizient der molekularen Oberflächenenergie ist bei hydroxylhaltigen Stoffen viel geringer als der normale Wert.

12. Die Absorption elektrischer Wellen von etwa 400 Millionen Schwingungen pro Sekunde hat nur in hydroxylhaltigen Stoffen (mit Ausnahme des Wassers) einen hohen Betrag. Die Dielektrizitätskonstante scheint mannigfache konstitutive Beeinflussungen zu zeigen.

13. Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für gleiche Reaktionen sind bei Isomeren häufig sehr verschieden und in gesetzmässiger Weise von der Konstitution abhängig. Es ist dies der quantitative Ausdruck für das, was man qualitativ „chemisches Verhalten“ nennt.

Von den speziell auf wässrige Elektrolytlösungen anwendbaren Methoden der Konstitutionsbestimmung seien erwähnt:

14. Bestimmung der Wanderungsrichtung, welche häufig zum Nachweise des Vorhandenseins eines Komplexes dienen kann.

15. Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit, die z. B. bei organischen Ionen deutlich konstitutive Einflüsse erkennen lässt.

16. Bestimmung der Basizität einer Säure.

17. Ermittlung der Dissoziationskonstante (schwacher und mittelstarker Säuren). Bei organischen Säuren ist die Dissoziationskonstante im hohen Masse von der Konstitution abhängig.

18. Die Löslichkeit eines Niederschlages im Überschuss des Fällungsmittels ist stets ein Zeichen für die Bildung eines Komplexes.

19. Durch Ermittlung der E. K. von Konzentrationsketten kann man die Wertigkeit eines Ions resp. dessen abnorme Konzentrationsabnahme bei Zusatz von komplexbildenden Stoffen konstatieren. Der Grad der Komplexbildung sowie die Löslichkeit schwerlöslicher Salze (elektrometrisch gemessen) ist bei Isomeren häufig von der Konstitution abhängig.

Die Untersuchung von Gleichgewichten speziell in wässrigen Lösungen¹⁾ läuft auf die Bestimmung der Konzentration der am Gleichgewicht beteiligten Stoffe heraus. Die Anzahl der Unbekannten ist durch die stöchiometrischen Beziehungen beim Umsatz eingeschränkt und kann noch weiter eingeschränkt werden durch die Wahl bekannter Ausgangskonzentrationen. Bei einigermaßen verdünnten Lösungen kann die angenäherte Gültigkeit der Gleichgewichtsgleichung innerhalb nicht zu weiter Konzentrationsgrenzen zur fernerer Einschränkung der Zahl der Unbekannten dienen.

Im übrigen gelten für die Konzentrationsbestimmungen dieselben Gesichtspunkte, die Seite 448 erwähnt wurden. Insbesondere sind chemische Methoden mit Vorsicht (Seite 449) zu verwenden. Von den physikalischen Methoden sind folgende in erster Linie probeweise anzuwenden:

1. Eine Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung resp. Siedepunktserhöhung giebt die gesamte Molekularkonzentration der Lösung.

2. Leitfähigkeitsmessungen, besonders wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen bekannt sind, oder sich

¹⁾ Vergl. Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 17, 427 (1895), Grundriss der allgemeinen Chemie, 3. Aufl., Seite 502; Nernst, Die Ziele der physikalischen Chemie Göttingen bei Vanderhoeck und Ruprecht, 1897).

schätzen lassen, sind ein sehr wertvolles Hilfsmittel. Häufig giebt auch der Unterschied der Leitfähigkeiten der Ausgangsstoffe und der Endstoffe Fingerzeige für das Entstehen oder Verschwinden gewisser Ionen.

3. Ebenso können die quantitativen Überführungsbestimmungen das Konzentrationsverhältnis der einzelnen Ionen ergeben, wenn die Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Ionen bekannt sind.

4. Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft von Konzentrationsketten (auch mit Elektroden zweiter Art) gestattet häufig die Konzentrationen bestimmter Ionen zu ermitteln.

5. Die Konzentration eines bestimmten Ions lässt sich auch durch die Löslichkeitserniedrigung schwerlöslicher Salze mit demselben Ion finden.

6. Die Konzentration von gefärbten oder drehenden Stoffen wird auf (spektro-) kolorimetrischem resp. spektrophotometrischem und polarimetrischem Wege ermittelt.

7. Ein Mittel, das häufig zur Bestimmung der Konzentration bestimmter Stoffe im Gemenge dienen kann, ist die Ermittlung des Teilungsverhältnisses des Stoffes zwischen der gegebenen Lösung einerseits und einem zweiten nicht mischbaren Lösungsmittels andererseits; bei flüchtigen Stoffen tritt an dessen Stelle die Konzentrations- d. h. Partialdruckbestimmung im Dampfraum.

8. Die Konzentrationsbestimmung von Stoffen, die nach einem bekannten Gesetz eine Reaktion katalytisch beschleunigen, kann auch durch Messung der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgen. So z. B. wird die Konzentration von Wasserstoffion in einem Gemenge häufig durch den beschleunigenden Einfluss gemessen, den es auf die Zuckerinversion ausübt. Auch die Konzentrationen (zum Teil sehr geringe) anderer Stoffe lassen sich voraussichtlich auf diese Weise quantitativ messen.

9. Auch wenn ein Stoff an einer zeitlich verfolgbaren Reaktion beteiligt ist, kann man — falls die Geschwindigkeitskonstante bekannt ist — aus der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit, die Konzentration des betreffenden Stoffes finden. Voraussetzung ist, dass die Einstellung des ursprünglichen Gleichgewichtes (welches durch Verbrauch des betreffenden Stoffes verschoben wird) so langsam erfolgt, dass sie im Vergleich zu dem Ablauf der Hilfsreaktion als unendlich langsam angesehen werden kann. Ist dies nicht der Fall, so darf man nur die Anfangsgeschwindigkeit messen.

10. Weniger eindeutig in den zu ziehenden Schlussfolgerungen sind alle Messverfahren, welche sich auf die Ermittlung allgemeiner

Eigenschaften beziehen. Hierher gehören die Ermittlung des Unterschiedes von Dichte, Brechungsvermögen, Reibung, Oberflächenspannung, Gesamtenergie etc. der ursprünglichen Stoffe einer-, des Gleichgewichtsgemenges andererseits. Die Methoden 1, 2 und 3 stehen in gewisser Hinsicht zwischen dieser letzten Methode und den übrigen (4 bis 9), welche sich auf das Vorhandensein spezifischer Eigenschaften gründen.

Beispiele der Anwendung obiger Methoden finden sich unter anderem in den folgenden neueren Arbeiten. Skraup, Wien. Monatsh. Chem. **15**, 775 (1895); Küster, Berl. Ber. **31**, 1847 (1898); v. Ende, Zeitschr. anorg. Chem. **26**, 129 (1901); Abel, daselbst **26**, 380 (1901); Ley, Zeitschr. physik. Chem. **30**, 193 (1899); Winkelblech, daselbst **36**, 546 (1901); Calvert, daselbst **38**, 513 (1901); Hantzsch und Vagt, daselbst **38**, 705 (1901); Koelichen, daselbst **33**, 129 (1900); Gahl, daselbst **33**, 178 (1900); Skirrow, daselbst **37**, 84 (1901); Abegg und Riesenfeld, daselbst **40**, 84 (1902); Donnan, daselbst **19**, 465 (1896); Ogg, daselbst **27**, 285 (1898); Bodländer und Fittig, daselbst **39**, 597 (1901); Smeaton, daselbst (1902); Morse, daselbst (1902).

Anhang.

Verzeichnis der im physikalisch-chemischen Institut der Universität Leipzig
abgehaltenen Übungen.

I. Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunkts- erniedrigung.

Erforderlich: Gefrierapparat (Fig. 188, Seite 288); Beckmann-Thermometer (Fig. 189, Seite 290); $1/10^0$ -Thermometer; thiophenfreies oder durch Ausfrieren gereinigtes Benzol; Kampfer in Stücken; Kaliumchlorid oder -nitrat.

a) Kampfer in Benzol. Reinigen und Vorrichten des Gefrierapparates; Glasröhrchen zur Führung des Rührerstiels (Seite 289); Rührer darf Thermometerkugel nicht reiben. Einstellung des Thermometers (Seite 290); hierbei ist Thermometer bereits in Kork befestigt, da anderenfalls beim Einsetzen leicht Quecksilber im Reservegefäß abreist. Abschlagen des Quecksilbers bei ca. 8^0 . Abwägen des

Benzols (Seite 292). Kampfer wird mit Messer in Stückchen von 0.1 bis 0.3 g geschnitten. Bestimmung des Gefrierpunkts des reinen Benzols (Seite 289). Im Kältebad ist Eis und Wasser. Impfstift meist nicht erforderlich. Bestimmung wird mehrfach wiederholt. Ebenso Gefrierpunktsbestimmung jeder Lösung. Im ganzen drei- bis viermaliger Einwurf von Kampfer.

Berechnung: Molekulargewicht des Kampfers (zulässiger Fehler $\pm 5\%$); osmotischer Druck der Lösungen; Schmelzwärme des Benzols.

b) Elektrolyt (z. B. KCl) in Wasser. Quecksilber wird bei ca. $+4^\circ$ abgeschleudert. Kältebad besteht aus feingestossenem Eis und techn. Kochsalz. Impfstift (Seite 293) erforderlich. Kaliumchlorid (trocken!) wird entweder fein gepulvert aus Wägeröhrchen eingeschüttet oder mit etwas Alkohol zu Klümpchen eingetrocknet (Seite 292). Im übrigen Bestimmung wie unter a). Ausserdem ein Versuch bei verschiedenen Überkaltungsgraden.

Berechnet wird scheinbares Molekulargewicht (Fehler $\pm 2\%$) und Dissoziationsgrad. Unterkühlung muss nach Seite 300 berücksichtigt werden.

c) Fakultativ: Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung unter Berücksichtigung der Konvergenztemperatur.

[Van't Hoff, 2, 46, 54; Ostwald, 194, 207, 211; Nernst, 141, 251, 340, 349)]¹.

2. Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

Erforderlich: Beckmann-Thermometer (Fig. 189, Seite 290); $\frac{1}{10}^\circ$ -Thermometer; für a) Siedeapparat mit Luftmantel (Fig. 200, Seite 302); ca. 20 Platintetraëder (Fig. 122, Seite 178); für b) Siedeapparat mit Dampfmantel (Fig. 201, Seite 302); Granaten, Flüssigkeitspipette (Fig. 206, Seite 305); ferner möglichst wasserfreier Äther; Benzol; Kampfer; Äthylbenzoat.

a) Kampfer in Äther. (Apparat mit Luftmantel.) Abschleudern des Quecksilbers bei etwa 40° . Tetraëder durch Ausglühen gereinigt. Aufbau des Apparates, wobei zu beachten, dass Wasser im Kühler in richtiger Richtung fliesst und dass Apparat nicht hermetisch verschlossen ist. Als Kühlwasser zweckmässig

¹) Die angeführten Seitenzahlen in Van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie; Ostwald, Grundriss der allgemeinen Chemie (3. Aufl.); Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.); Le Blanc, Lehrbuch der Elektrochemie (2. Aufl.) verweisen auf die theoretische Seite der ausgeführten Messungen.

Eiswasser. Abwägen des Äthers und Kampfers wie bei Gefrierpunktsbestimmung. Heizflamme: kleine leuchtende Bunsenflamme. Flamme durch Schornstein oder sonst irgendwie vor Luftzug schützen. Kräftig sieden lassen (Seite 304). Kondensationsgrenze etwa in der Mitte des Kühlers. Eventuell ist dauernde Temperaturerhöhung zu berücksichtigen (Seite 304). Im ganzen werden ca. vier Portionen zu je ca. 0.15 g Kampfer eingetragen.

Berechnung: Molekulargewicht (Fehler $\pm 3^0.0$); osmotischer Druck; Verdampfungswärme.

b) Äthylbenzoat in Benzol. (Porzellan- oder Glasdampfmantel). Siederohr mit eingeschmolzenem Platindraht und Granaten als Füllmaterial. Die Granaten werden mit Benzol ausgewaschen, getrocknet und in etwa 3 cm hoher Schicht eingetragen. Das Kühlwasser (Wasserleitung) passiert zuerst Kühler des Siedegefäßes, dann Kühler des Mantels. Im Mantel Granaten und etwa ein bis zwei cm hohe Schicht Benzol. Heizung mit zwei leuchtenden Bunsenbrennern, die so lange verschoben und reguliert werden, bis gleichmässiges kräftiges Sieden. Äthylbenzoat (je etwa 5 bis 10 Tropfen) mittelst Pipette durch geraden Kühler eingeführt; um Austropfen zu unterbrechen, muss zurückgesogen werden.

Berechnung: Molekulargewicht (Fehler $\pm 3^0.0$); osmotischer Druck; Verdampfungswärme.

c) Fakultativ: Dampfdruckerniedrigung nach Mitführungsmethode. Molekulargewichtsbestimmung nach V. Meyer.

[Van't Hoff, 2. 49; Ostwald, 202; Nernst, 140, 257].

3. Kalorimetrie.

Erforderlich: Kalorimeter (Fig. 135, Seite 196), zwei in 0.02^0 oder 0.01^0 geteilte Thermometer (eventuell zwei Beckmann-Thermometer); Metallschutzhülle (Fig. 145, Seite 213).

a) Bestimmung der Neutralisationswärme von HCl mit $NaOH$. Man stellt sich kohlenstofffreie Natronlauge her, am einfachsten indem man gewöhnliche sehr konzentrierte Lauge einige Zeit mit gelöschtem Kalk erhitzt, in Flasche mit Natronkalkrohr absitzen lässt und darauf durch dünne Lage Asbest mit einer Schicht Kalk filtriert. Die klare Lösung wird auf $1/1$ normal gebracht. Inzwischen beide Thermometer nach Seite 71 verglichen, eventuell auch mit Normalthermometer, wegen Gradwert (Seite 298). Kalorimeter vorgerichtet, mit Wasser beschickt und über Nacht sich selbst überlassen. In Kalorimetergefäß (ca. 450 ccm Inhalt) 200 ccm $1/2 n$ HCl + 100 ccm Wasser (damit Thermometerkugel bedeckt), am

besten ebenfalls über Nacht. Gefäss für Natronlauge (100 ccm), wie Fig. 145, Seite 213, so klein, dass Thermometerkugel bedeckt. Ausführung des Versuchs und Berechnung nach Seite 213 und 198. Wärmekapazität des Kalorimetergefässes durch Gewichtsbestimmung, des Thermometers nach Seite 192 durch Volumbestimmung (der Quecksilberkugel allein).

Berechnung: Reaktionswärme für $HCl + Na OH$ in Kilojoule und grossen Kalorien. Zulässiger Fehler $\pm 2\%$.

[Van't Hoff, I, 142, 151, 157; Ostwald, 261, 402; Nernst, 554, 560, 607; Le Blanc, 94].

b) Bestimmung der Lösungswärme von KCl oder KNO_3 . Ausführung nach Seite 211. Im Kalorimeter sind ca. 450 ccm Wasser. Es werden ca. 10 g sehr fein gepulvertes trockenes Salz eingetragen.

Berechnung: Lösungswärme von einem Mol Salz in Kilojoule und Kalorien (Fehler $\pm 2\%$); ferner Löslichkeitsverhältnis für die Temperaturen 10° und 30° , wenn Salz als vollständig dissoziiert angenommen wird. (Seite 286).

[Van't Hoff, I, 153; Ostwald, 331; Nernst, 552, 601].

c) Fakultativ: Bestimmung von Verbrennungswärmen mit Mahler'scher Granate.

4. Optische Messungen.

Bestimmung des Brechungsvermögens von KCl in ca. 5%iger und ca. 10%iger wässriger Lösung. Erforderlich: Pyknometer (Fig. 89, Seite 142), Refraktometer nach Pulfrich (Fig. 153, Seite 226) mit Tabelle, Natriumlampe (Fig. 156, Seite 232), kleines in $1/10^\circ$ geteiltes Thermometer, geglühtes reines Chlorkalium.

Man stellt sich durch aufeinanderfolgendes Abwägen von Salz und Wasser in demselben Wägegläschen (ca. 100 ccm) eine ca. 5%ige Lösung, und ebenso eine ca. 10%ige Lösung her, deren Prozentgehalt $p \left(= \frac{\text{Gewicht Salz}}{\text{Gewicht [Salz + Wasser]}} \times 100 \right)$ genau bekannt sein muss. Das Salz wird auf ein Milligramm, das Wasser auf ein Centigramm genau abgewogen.

Bestimmung des spez. Gewichts beider Lösungen (nach Seite 143). Beim Einstellen auf die Marke hängt das Pyknometer in grösserem Becherglas mit Wasser, dessen Temperatur durch $1/10^\circ$ Thermometer bestimmt wird. Berechnen, ob Wägungen auf luftleeren Raum reduziert werden müssen oder nicht.

Aufstellung des Refraktometers und Prüfung des Nullpunktes nach Seite 227; Bestimmung der Brechungsexponenten der Lösungen nach Seite 228 und zwar für jede Lösung an zwei nacheinander eingebrachten Portionen. Bei Wechsel der Lösung Cylinder dreibis viermal mit neuer Lösung ausspülen. N und d werden nach Seite 224 auf dieselbe Temperatur bezogen, unter Voraussetzung, dass Ausdehnungskoeffizient der Lösung gleich dem des Wassers.

Berechnung nach Seite 233. Formel nimmt Gestalt an:

$$R \cdot p + \frac{n_{\text{Wasser}} - 1}{d_{\text{Wasser}}} (100 - p) = \frac{n_{\text{Lösung}} - 1}{d_{\text{Lösung}}} 100.$$

Zu berechnen R , welches aus den Versuchen mit den verschieden konzentrierten Lösungen berechnet, innerhalb 5⁰/₁₀ übereinstimmen muss.

Man berechnet ferner den Einfluss eines Temperaturfehlers von 0.1⁰, eines Fehlers in der Winkelablesung von 1', eines Fehlers in der Bestimmung des Prozentgehalts resp. der Dichte von 1⁰/₁₀₀ auf das Resultat.

[Ostwald, 135; Nernst, 107, 295, 371].

Fakultativ: Arbeiten mit Differenzrefraktometer, Kolorimeter, Spektrophotometer, spektrophotographische Aufnahmen.

5. Überföhrungszahl.

Überföhrung von Silber- und Nitration in ca. $\frac{1}{20}$ n Silbernitratlösung. Erforderlich: Überföhrungsapparat, Fig. 312, Seite 435; Silbertitrationsvoltameter, Fig. 311, Seite 433; Kupfervoltameter, Fig. 309, Seite 430; Milliampèremeter, Rheostat von einigen Tausend Ohm (eventuell Flüssigkeitswiderstand) zum Einstellen der Stromstärke; Kaliumsilbercyanidlösung; $\frac{1}{4}$ Liter ca. $\frac{1}{20}$ n $AgNO_3$; $\frac{1}{4}$ Liter ca. $\frac{1}{50}$ Rhodanammönlösung; gesättigte, mit Salpetersäure versetzte Ferrialaunlösung; Bürette.

Man wägt angenähert 2 g reines Silbernitrat ab, schmilzt es vorsichtig in einem gewogenen Tiegel, wägt nach Erkalten genau und löst zu 250 ccm. Rhodanlösung wird auf Silberlösung eingestellt.

Man schaltet hintereinander an Lichtleitung (110 Volt): Regulierwiderstand, Ampèremeter, Überföhrungsapparat, Silbervoltameter, Kupfervoltameter, wobei auf Stromrichtung zu achten ist.

Ausführung der Versuche nach Seite 436 und 438. Behandlung des Silbervoltameters Seite 432. Nicht vergessen Silberelektrode

frisch galvanisch zu versilbern. Kupfervoltameter Seite 430. Stromstärke ca. 10 Milliampère, danach Kupferelektroden berechnen. Kupfervoltameter dient nicht zur Berechnung, sondern nur um Verwendung kennen zu lernen.

Berechnung: Überföhrungszahl von Ag und NO_3 (Seite 436). Fehler $\pm 2\%$; Abweichung des Kupfervoltameters vom Silvervoltameter bis 5% .

[Ostwald, 387; Nernst, 343, 352, 354; Le Blanc, 51].

6. Elektromotorische Kraft.

Erforderlich: Messdraht (Seite 346); ein Akkumulator (zum Platinieren zwei); Kapillarelektrometer mit Stativ (Fig. 235, Seite 339); Dreiwegttaster (Fig. 232, Seite 336); Rheostat bis 1000 Ohm; H -Gefäß auf Träger für Normalelement (Fig. 265, Seite 361); 1 Zinkelektrode; 1 Kupferelektrode; 2 Silberelektroden (Fig. 276 links, Seite 377); 1 Stück Silberdraht; 2 Platinelektroden (Fig. 279 links, Seite 379); 3 Glasröhren mit eingeschmolzenen Platindrähten (Fig. 276 rechts Seite 377); Ampèremeter; Scheidetrichter; 100 g Quecksilber; angesäuerte $HgNO_3$ -Lösung; Elektrometerschwefelsäure (Seite 335); Hg_2SO_4 ; $CdSO_4 + \frac{8}{3} H_2O$; Cd -Metall; $HgCl$; KCl ; Kupfersulfat, Zinksulfat; $\frac{1}{4} n HCl$; $\frac{1}{4} n NaOH$; $NaNO_3$; HgO ; $\frac{1}{10} n AgNO_3$; $K_2Cr_2O_7$; Chromalaun; Ferrosulfat; H_2SO_4 -konz.; Natriumacetat; Ammoniumoxalat.

1. Reinigen des Quecksilbers nach Seite 130 durch zweimaliges Schütteln mit saurer Mercuronitratlösung. Waschen mit Wasser; Trocknen durch Schütteln mit Filtrierpapier oder hygroskopischer Watte. Aufbau des Kapillarelektrometers (Fig. 233) nach Seite 335. Eventuell Herstellen einer Okularskala nach Seite 31. Kalibrierung des Drahtes nach Seite 349 mittelst Rheostaten und Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Hierbei Bestimmung der Empfindlichkeit des Kapillarelektrometers.

2. Nachweis und angenäherte Bestimmung der E. K., bei welcher polarisiertes Quecksilber das Maximum der Oberflächenspannung hat. Schaltung wie Fig. 273, Seite 371, nur dass das zu messende Element fortfällt und Pole des Akkumulators vertauscht. Man schaltet successive grössere Stücke des Messdrahtes ein und bringt jedesmal die Quecksilberkuppe durch Verschieben des Glasgefäßes wieder in das Gesichtsfeld. Zwischen 0.8 Volt und 1.0 Volt kann man ein flaches Maximum der Oberflächenspannung finden. Durch Hin- und Herschieben des Kontaktes findet man zwei Stellungen, bei denen das subjektive Bild des Meniskus eben zu fallen beginnt.

Die Mitte beider Kontaktlagen, die durch Wiederholung genauer festgelegt wird, entspricht der E. K. an der grossen Quecksilber-elektrode.

[Ostwald, 465; Nernst, 666; Le Blanc, 186].

3. Aufbau eines Normalkadmiumelementes nach Seite 361. Vergleich mit einem geprüften Element. Schaltung (Fig. 275, Seite 372). Die E. K. eines frisch zusammengestellten Elementes ist meist um 1 Millivolt zu gross.

[Nernst, 645, 660].

4. Herstellung einer Kalomelnormalelektrode (Seite 382).

5. Einfluss der Konzentration von Zinksulfat und Kupfersulfat auf die E. K. der Daniellkette. Aufbau nach Seite 376. Zink-elektrode stark amalgamiert, Seite 378 und 322, (gut abreiben). Kupferelektrode von Zeit zu Zeit frisch galvanisch verkupfert (1 Akkumulator $\frac{1}{2}$ bis 1 Minute). Gemessen wird:

Zn, ZnSO₄ in 2 l, CuSO₄ in 2 l, Cu.

„ „ „ 200 „ „ „ 2 „ „

„ „ „ 2 „ „ „ 200 „ „

„ „ „ 200 „ „ „ 200 „ „

Ausserdem jede Elektrode gegen Normalelektrode, die man gleichzeitig in Zwischengefäss münden lässt. Zwischengefäss enthält $\frac{1}{1}$ „ *KCl*-Lösung.

Beim Übergang von konzentrierten zu verdünnten Lösungen müssen Reste der konzentrierten Lösung sorgfältig entfernt werden. Man berechne Genauigkeit, mit der Lösungen hergestellt werden müssen, wenn 1 Millivolt Fehler zulässig. Man beachte, dass E. K. sich nicht momentan einstellt; man macht daher alle Minuten eine Ablesung bis konstant. Hier, wie überhaupt nach jeder Messung, Messung des Normalelements. Es werden die E. K. der einzelnen Elektroden berechnet (Seite 384) und hieraus die E. K. der ganzen Elemente berechnet und mit der experimentell gefundenen verglichen (Fehler ± 2 Millivolt). Es wird ferner der gefundene Einfluss der Verdünnung mit dem berechneten (unter Berücksichtigung der Dissoziation aus Leitfähigkeitszahlen) verglichen. Übereinstimmung bei Kupfer angenähert, bei Zink meist schlecht.

[Ostwald, 447; Nernst, 643, 646, 650, 666; Le Blanc, 41, 137, 149].

6. Konzentrationsketten mit Überführung. a) *Hg, HgCl, KCl_{konz.} — KCl_{verd.}, HgCl, Hg*. Die einzelnen Elektroden werden, wie bei Normalelektrode angegeben (Seite 382) hergestellt. In das Zwischengefäss kommt die jeweilige konzentrierte Lösung. Man misst $\frac{1}{1}$ „

gegen $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{10} n$ gegen $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{10} n$ gegen $\frac{1}{100}$ und vergleicht gefundene Zahlen mit berechneten (unter Berücksichtigung des Dissoziationsgrades und unter Annahme, dass Flüssigkeitspotentialdifferenz = 0). Fehler ± 2 Millivolt.

b) Dieselben Versuche mit *HCl* an Stelle von *KCl*; die Flüssigkeitspotentialdifferenz wird nach der Nernst'schen Formel berechnet.

b₁) Man misst $\frac{1}{10} n$ *HCl* gegen $\frac{1}{100} n$ *HCl*; im Zwischengefäß befindet sich gesättigte *KCl*-Lösung (Seite 387).

b₂) Man verdünnt $\frac{1}{10} n$ *HCl* resp. $\frac{1}{100} n$ *HCl* je mit dem neunfachen Volum derselben ca. $3 n$ *NaNO₃*-Lösung. Man misst die so entstandenen $\frac{1}{10} n$ *HCl* resp. $\frac{1}{100} n$ *HCl* wie oben gegeneinander; im Zwischengefäß $\frac{1}{10} n$ *HCl* + *NaNO₃* (Seite 386). Man vergleicht die nach b₁ und b₂ erhaltenen Zahlen mit den nach *b* bei direkter Berührung der verschiedenen konzentrierten Säuren gewonnenen.

c) *Hg*, *Hg O*, $\frac{1}{10} n$ *NaOH* gegen $\frac{1}{100} n$ *NaOH*, *Hg O*, *Hg*. Sinn der E. K. an Berührungsstelle kehrt sich (im Vergleich zu *b*) um.

[Ostwald, 442; Nernst 662, 668; Le Blanc, 167.]

7. Löslichkeitsbestimmung von Chlorsilber. Man misst die Kette *Ag*, $\frac{1}{10} n$ *AgNO₃*, $\frac{1}{10} n$ *KNO₃*, $\frac{1}{10} n$ *KCl*, *Ag Cl*, *Ag*. Die $\frac{1}{10} n$ *KCl*-Lösung wird mit ein paar Tropfen Silbernitratlösung bis zur bleibenden Trübung versetzt. Die beiden Silberelektroden werden, miteinander verbunden, elektrolytisch in einer Kaliumsilbercyanidlösung frisch versilbert, wobei ein Silberdraht als Anode dient. Nach dem Versilbern und Abwaschen werden beide in dieselbe $\frac{1}{10} n$ *AgNO₃*-Lösung getaucht und etwaige Potentialdifferenz gemessen. Falls solche vorhanden, lässt man sie über Nacht metallisch verbunden in Silberlösung stehen.

Berechnung des „Löslichkeitsproduktes“ von *Ag Cl* und der Löslichkeit in reinem Wasser, wobei Dissoziationsgrade von $\frac{1}{10} n$ *AgNO₃* und *KCl* berücksichtigt werden.

[Ostwald, 451; Nernst, 667; Le Blanc, 153, 157].

8. E. K. der Sauerstoff-Wasserstoffkette in saurer und alkalischer Lösung. Zeitliches Verhalten von Gaselektroden. (Seite 379). Die Platinelektroden nach Seite 399 platinieren, darauf nach Seite 400 Reste der Platinierungsflüssigkeit zerstören. Auswaschen der Elektroden. Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure mit einem Accumulator ca. 15 Minuten um Elektroden mit Gasen zu sättigen. Hierauf Einzelelektroden zusammensetzen und durch Durchleiten der betreffenden Gase (gereinigt) unter Schütteln die Lösung sättigen. Zwischengefäß enthält $\frac{1}{10} n$ *KCl*-Lösung, in welche auch Normalelektrode taucht.

a) Beide Gase in $\frac{1}{10}$ n HCl . Die E. K. der einzelnen Elektroden gegen Normalelektroden werden von Zeit zu Zeit gemessen. H_2 -Elektrode wird bald konstant, O_2 -Elektrode ändert sich fortwährend.

b) Beide Gase in $\frac{1}{10}$ n $NaOH$ (nachdem frisch elektrolytisch mit Gas beladen). Zeitliches Verhalten wie unter a).

Man berechnet aus dem Unterschied der E. K. der Wasserstoffelektrode in saurer und alkalischer Lösung die Dissoziationskonstante des Wassers, eventuell unter Berücksichtigung der Flüssigkeitspotentialdifferenzen mittelst der Planckschen Formel.

[Van't Hoff, I, 126; Ostwald, 455; Nernst, 475. 669; Le Blanc, 146, 159].

9. Oxydations- und Reduktionsketten (Seite 380). Einfluss der Konzentration der an der Reaktion beteiligten Stoffe (qualitativ). Gemessene Kette: Platin in Ferro-Ferrisalzlösung gegen Platin in Kaliumbichromatlösung. Die mit O_2 resp. H_2 vom vorigen Versuch beladenen Platinelektroden werden zunächst kurz geschlossen in einer angesäuerten Lösung, die Ferrosalz und Ferrisalz enthält, sich selbst überlassen; dadurch verschwinden die occludierten Gase bis auf geringen Rest (warum?). Aufbau des Elements ganz wie bei Gasketten, nur Elektroden ganz eingetaucht. Die Elektrolytlösungen können beliebiger Konzentration sein (ca. $\frac{1}{10}$ n). Man misst die E. K. der Einzelelektroden gegen Normalelektrode. Hierauf fügt man zur Eisenlösung etwa 5 Tropfen konz. H_2SO_4 hinzu und misst wieder; hierauf festes Natriumacetat im Überschuss, bis Lösung dunkelbraun (Messung). Hierauf Ammoniumoxalat (fest) im Überschuss (Messung). Ebenso fügt man zur Kaliumbichromatlösung 2 Tropfen konz. H_2SO_4 (Messung), dann weitere 3 Tropfen (Messung), hierauf Natriumacetat im Überschuss (Messung) endlich $NaOH$ (fest) bis alkalisch (Messung). Auf Grund der Formeln für die Elektrodenvorgänge (Seite 373) giebt man sich Rechenschaft über Ursache des Einflusses der Zusätze.

[Ostwald, 461; Nernst, 673; Le Blanc, 207].

10. Aichung eines Ampèremeters oder Bestimmung des inneren Widerstandes z. B. des Normalkadmiumelementes nach Seite 394.

Fakultativ. Zersetzungsspannung von $CuSO_4$, H_2SO_4 und $FeBr_3$ (= Eisenalaun und Kaliumbromid); in letzterem Fall lässt sich kein scharfer Zersetzungspunkt finden. Elektrometrische Titration.

7. Leitfähigkeit von Elektrolyten.

Erforderlich: Ein Accumulator (zum Platinieren zwei), Messdraht. Widerstandskasten, Leitfähigkeitsgefäß mit Halter Fig. 305,

Seite 404, gereinigtes Chlorkalium, Leitfähigkeitswasser resp. Apparat zum Durchsaugen kohlensäurefreier Luft, Telephon, Galvanoskop, Induktorium, Momentschlüssel, Dauerschlüssel. Natriummetall, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, $\frac{1}{2} n HCl$.

1. Kalibrieren des Messdrahtes nach der Methode von Strouhal und Barus nach Seite 350. Die ersten 10 cm werden ausserdem mittelst Rheostaten kalibriert. (Seite 349). Als Nullinstrument dient sowohl Galvanoskop, wie Induktorium und Telephon (Seite 396), um letztere kennen zu lernen.

2. Ausdämpfen der Gefässe nach Seite 403. Platinieren der Elektroden und Reduzieren der Reste der Platinierungsflüssigkeit (Seite 400). Aufbau des Apparates nach Seite 396 und 404. Auswässern der Elektroden mit Leitfähigkeitswasser, wobei gleichzeitig Leitfähigkeit des Wassers bestimmt wird (Seite 400). Herstellung einer $\frac{1}{50} n KCl$ -Lösung aus geglühtem reinen (eventuell umkrystallisierten) Chlorkalium. Bestimmung der Widerstandskapazität des Gefässes (Seite 407). (Schätzen der Widerstandskapazität aus Dimensionen.) Bestimmung wird mit mehrfach erneuerter Lösung wiederholt (Temperaturgleichgewicht abwarten). Hier wie stets wird jede Einstellung wiederholt und Mittel genommen. Man beachte Stromwärme Seite 406. Ferner wird jeder Elektrolytwiderstand mit 2 oder 3 verschiedenen Rheostatenwiderständen gemessen.

Man berechnet die spez. Leitfähigkeit des Wassers.

3. Bestimmung der Dissoziationskonstante der Bernsteinsäure. Man stellt sich 100 ccm einer $\frac{1}{100}$ molekularnormalen Lösung her (warum nicht äquivalent normal?); ferner nach Seite 413 zwei 10 ccm Pipetten: eine graduiert auf Aufnahme, die andere auf Ausfluss. Man misst die Leitfähigkeit bei $v = 16, 32, 64, 128, 256, 512, 1024$. Herstellung der Verdünnungen nach Seite 413. Vor dem Einfüllen der Säure Gefäss und Elektroden trocknen (Seite 413).

Berechnung der Dissoziationskonstante nach Seite 411 und Tabelle Seite 416; Abweichung der Einzelwerte vom Mittel $\pm 1\%$. μ_{∞} wird nach Seite 415 aus Atomzahl ermittelt.

[Ostwald, 381, 400, 403, 524; Nernst, 465, 468; Le Blanc, 65, 78.]

4. Bestimmung der Basizität von Weinsäure oder Citronensäure. Kohlensäurefreie Natronlauge, durch Auftropfen von Wasser auf Natrium nach Seite 425 erhalten, wird mittelst der obigen Bernsteinsäure ($= \frac{1}{2}$ titrimetrisch normal) auf $\frac{1}{2}$ gebracht. Weiter wie Seite 423.

[Ostwald, 407; Le Blanc, 89.]

5. Ermittlung der Van't Hoff'schen Verdünnungskonstante bei HCl . Widerstandsgefäß Fig. 299 oder 300, Seite 402. Man fängt mit $\frac{1}{2} n HCl$ an und verdünnt durch Pipetten. Nach jedesmaligem Hinzufügen von Wasser gut umrühren.

[Nernst, 467; Le Blanc, 89].

Fakultativ: Bestimmung des inneren Widerstandes von Elementen nach der Methode von Dolezalek-Gahl.

8. Reaktionsgeschwindigkeit.

Erforderlich: Thermostat, Fläschchen mit Bleibeschwerung, $\frac{1}{2} n HCl$, $\frac{1}{10} n$ Barytlösung, Titriervorrichtung (Fig. 84, 85, Seite 138), 2 ccm Pipette, Polarisationsapparat, Natriumlampe (Fig. 156, Seite 232), Beobachtungsrohr (Fig. 167, Seite 258), Methylacetat, Äthylacetat, kohlensäurefreie Natronlauge (Seite 425), Zucker.

1. Katalyse des Methylacetats durch Säuren. Ausführung und Berechnung nach Seite 453.

2. Inversion des Rohrzuckers durch $\frac{1}{2} n$ und $\frac{1}{10} n HCl$. Ausführung nach Seite 456 und 254. Die Konstanten stehen im Verhältnis 2 : 1.

Die Versuche 1 und 2 dauern etwa 3 Tage, daher spätestens Donnerstag früh anfangen. Die besten Bestimmungen am Nachmittag des ersten Tages.

3. Verseifung von $\frac{1}{10}$ Äthylacetat durch Natronlauge. Ausführung nach Seite 458.

[Van't Hoff, 1, 119, 171; 3, 116; Ostwald, 291, 297, 299¹⁾; Nernst, 506, 507, 513.]

Fakultativ: Katalyse der Reaktion: Persulfat-Jodwasserstoff durch Eisen- und Kupfersalze.

Ferner fakultativ: Bestimmung des kritischen Druckes; Bestimmung der inneren Reibung; Bestimmung der Dielektrizitätskonstante nach Drude und nach Nernst.

1) Dasselbst soll die erste Gleichung lauten: $\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = k\vartheta$.

Register.

A.

- Abbesches Spektrometer 224.
Abdampfvorrichtung zu Rückstandsbestimmungen 283.
Abgleichung der Genauigkeit 6.
Abkühlungsmethode (Verdampfungswärme) 209.
Ablenkung, kleinste 223.
Ablesemikroskop 41.
Ablesen von Quecksilberhöhen 116, von Büretten 138.
Ablesevorrichtung 39.
Ablesung 41, feine 43, mit Fernrohr und Skala 326, 328, mittelst Lichtbildes 327, unter Wasser 40.
Abschwächen von Negativen 245.
Absorption von Dämpfen durch Kautschuk 179, 272.
Absorption elektrischer Wellen 428.
Absorptionsspektren, Photographie 238.
Absorptionszelle (opt.) 249.
Acidimetrie 390, 424, 426, 450, 453.
Addition 18.
Adsorption 283, 400, 424.
Äquivalent, elektrochem. 316, des Kupfers 430, des Silbers 315, 429, des Wassers 431.
Äquivalente Leitfähigkeit 409.
Äther, Störungen durch Trocknen mit nicht frisch destilliertem 143.
Ätzen von Glas 33.
Affinität siehe freie Energie, Dissoziationskonstante.
Aichen (graduieren, kalibrieren, prüfen) von Beckmannthermometern 291, Büretten 136, Dilatometern 167, Federmanometern 124, Galvanometern 330, 394, Gasmessröhren 163, Gewichtssätzen 55, Kapillaren 72, 167, Kreisteilung 221, Leitfähigkeitsgefäßen 407, Messdrähten 349, 350, Pipetten 134, Quecksilberthermometern 70, Refraktometern 227, Spektralapparaten 235, 239, Strom- und Spannungsmessern 394, Teilmaschine 34, Widerstandssätzen 354.
Akkumulatoren 317, 365, 435, Bestimmung des Widerstandes 427.
Albrechtscher Rhombus 253.
Alkalimetalielektroden 378.
Alkalimetrie 390, 424, 426, 450, 453.
Aluminiumblech als Wärmeschutz 98.
Amalgame, Herstellung, elektromotorisches Verhalten 376, 378.
Amalgamieren 322.
Ampère 316.
Ampèremeter 331, Aichung 394.
Analyse auf physikalischem Wege 230, 283, 426, 448, 468, gesättigter Lösungen 283.
Anastigmat 241.
Angenähertes Zahlenrechnen 21.
Anode 375.
Anstieg, dauernder der Thermometerfixpunkte 63, 69.
Antiphaon 398.
Anwendung physiko-chemischer Messungen auf chemische Fragen 463.
Aplanat 241.
Archimedisches Prinzip 147.
Arithmetisches Mittel 6.
Arkansasschleifstein 31.
Asbestkitt 114, 183.
Aspirator 310.
Assoziationsfaktor von Flüssigkeiten 267, gelösten Stoffen 296.
Atomrefraktion 234.
Aufnahme- und Ausflusspipetten 412.
Auftrieb der Luft 52, 53, 54.
Ausblasen von Pipetten 133, 414.
Ausdämpfen von Glasgefäßen 403.
Ausdehnung durch Wärme von Flüssigkeiten 165, von Glas 168, von Quecksilber 129, 168, 170, von Wasser 128, 130.
Auslaufzeit von Pipetten 133.
Ausflussgeschwindigkeit bei Gasen 157.
Ausschütteln 287.
Austausch der Wärme bei kalorimetrischen Messungen 196.

B.

Bäder für konstante Temperatur 71, 80, 97.
 Barometer 120, Temperaturkorrektur 121.
 Barytösung, Herstellung klarer 453.
 Basizität von Säuren 423.
 Batterie für hohe Spannungen 318, 333.
 Beckmannsche Methode zur Molekulargewichtsbestimmung 288, 301.
 Beckmannsches Thermometer 290, Gradwert 291.
 Belastung von Drähten mit Strom 319, 353, 357.
 Beleuchtung für Dunkelkammern 241.
 Belichtung in der Photographie 240.
 Berechnung der Messungen 6.
 Blasenbildungsdruck (zur Messung der Oberflächenspannung) 266.
 Bleizusatz zu Platinierungsflüssigkeit 399.
 Bombe, Berthelotsche 215.
 Braunsteinelemente 318.
 Brechungskoeffizient, optischer 220; von festen Stoffen 228; von Flüssigkeiten 223, 225, 229; Änderung mit der Temperatur 224; Genauigkeit 225, 228, 230; von Gemengen 233; Verwendung zu analytischen Zwecken 233; des Wassers, Änderung mit der Temperatur 227.
 Bromsilberplatten 241, orthochromatische 240, —papier 244, siehe auch Photographie.
 Brücke, Wheatstonesche 343; Tabelle zu 409.
 Brückendraht, — walze 345; siehe Messdraht.
 Bürette 136; Ablesung 137, 138; — flasche 138; für grössere Flüssigkeitsvolumina 139; für Gase 155; Kalibrierung 16, 136; korrekionsfreie 137.

C siehe auch K.

Cadmiumelement 361, siehe Normalelemente.
 Cadmiummetall, Prüfung auf Zink und Reinigung 363.
 Cadmiumspektrum 240.
 Carborundumstichel 31.
 Celloidinpapier 244.
 Centimeter 29.
 Charakteristik der Logarithmen 22.
 Cherrystoff 241.
 Chlorkaliumlösungen, Leitfähigkeit 407.
 Chronometer 261.
 Clarkelement 364.
 Coconfäden 326.
 Coulomb 315, 429.
 Cupronelement 318, 435.
 Cylinder, Bestimmung des Durchmessers 41, zum Messen von Flüssigkeitsvolumina 140.

D.

Dampfäder 80.
 Dampfdichte nach Dumas 161, — nach Gay Lussac-Hofmann 162, — nach V. Meyer 158.
 Dampfdruckbestimmung, dynamisch 177, 270; — statisch 172, 173, 273.
 Dampfdruck fester Stoffe 174, 273.
 Dampfdruck des Quecksilbers 163; — des Wassers 156.
 Dampfdruckerniedrigung, Molekulargewichtsbestimmung durch 308.
 Dampfregulatoren 89.
 Dämpfe, Wirkung auf Kautschuk 179, 272.
 Dampfwärme 207.
 Definition 1.
 Dephlegmatoren 176.
 Depression des Nullpunktes bei Thermometern 64, 68, — kapillare des Quecksilbers 116.
 Destillation 176, 278. — von Wasser 422.
 Dewarsches Vakuumgefäß 98, 181, 196, 303, 445.
 Diamant 31.
 Dichte 126.
 Dichte fester Stoffe 146; mittelst Pyknometers 147; hydrostatischer Wage 147; Schwebemethode 148; Genauigkeit 148.
 Dichte von Flüssigkeiten, mittelst Pipette 144; mittelst Pyknometers 141; mittelst hydrostatischer Wage 144; Genauigkeit 142, 143, 146.
 Dichte von Gasen und Dämpfen 150, 158, durch Ausflussgeschwindigkeit 157; siehe auch Dampfdichte.
 Dichte und Räumigkeit von Quecksilber 129, 130, 170; von Wasser bei 4° 127; bei verschiedenen Temperaturen 128, 130.
 Dielektrizitätskonstante 428.
 Differentialtensimeter 173.
 Differenz-Refraktometer 230.
 Diffusion 268, von Quecksilberdampf 163.
 Diffusionspotentialdifferenzen 386.
 Dilatometer 165.
 Dispersion 234.
 Dissoziationsgrad 296, 411; in Gemengen 412.
 Dissoziationskonstante 412; Tabelle zur Berechnung 416; — sehr schwacher Säuren 426.
 Dissoziierende Kraft 296.
 Division, abgekürzte 19; — angenäherte 21.
 Dochte, Einführen in gebogene Röhren 378.
 Drähte, zulässige Stromstärke 319, 353, 357.
 Drähte von Platin in Glas einschmelzen 111.
 Drehung der Polarisationssebene 254, 258, 456, Genauigkeit der Bestimmung 257; von invertiertem Rohrzucker 458.
 Druck gesättigter Dämpfe siehe Dampfdruck.

Druck, kritischer 184.
 Druck, Teil—, der Bestandteile eines Gemenges 180, 278.
 Druck zur Erzeugung von Blasen 266.
 Druckmessung 115; — hoher Drucke 122.
 Druckregulator 83, 312.
 Dunkelkammerbeleuchtung 241.
 Durchmesser von Cylindern 41, von Kapillaren 262.
 Dynamik, chemische 447.

E.

Einfache Messungen 3.
 Einheiten, elektrische 314; — der Länge 29; — der Masse 126; — der Wärme und Energie 194.
 Einzelpotentialdifferenzen 384.
 Eisenvoltameter 433.
 Eiskalorimeter 217.
 Eispunktsbestimmung 70, 180, 288, 298.
 Eispunktsdepression 64, 68.
 Elektrische Einheiten, Leitungen u. s. w. siehe Einheiten, Leitungen u. s. w.
 Elektrizitätsmenge, Einheit der 315; Bestimmung der — 428.
 Elektroden, Allgemeines über Definition, Polarisierbarkeit, Umkehrbarkeit von — 375; Amalgam— 376, 378; Gas— 379; — für Leitfähigkeitsmessungen, Platinieren, Palladinieren, Auswaschen, Minimalgrösse 399, 400; Metall— 376, 378; Normal— 381, 383, siehe Normalelektroden; unangreifbare — 379; wasserstoffbindende — 435; — zweiter und dritter Art 379.
 Elektrodengefäss 377, 379.
 Elektrolytischer Widerstand 393, 395, siehe Leitfähigkeit; — zum Regulieren 358.
 Elektrolytischer Dissoziationsgrad 296, 411; — in Gemengen 412.
 Elektromagnetische Motoren 101, mit konstanter Geschwindigkeit 191.
 Elektromagnetische Thermoregulatoren 94.
 Elektrometer von Lippmann 333, siehe Kapillarelektrometer; Quadrant— 332.
 Elektromotorische Kraft 314, 361; allgemeine Bemerkungen über — 372; Abhängigkeit der — von der Konzentration 375; Berechnung der — von Einzelelektroden 384; — zwischen Flüssigkeiten 386; Löslichkeitsbestimmung und — 390; direkte Messung der — 331, 365; Messung der — durch Kompensation 367; Titration und — 390; Wirkung von Stromentnahme, Polarisation etc. auf Messung der — 332, 366, 375.
 Elemente, primäre 318; Bestimmung des Widerstandes von — 427.
 Empfindlichkeit siehe Genauigkeit.

Endpunkt bei der Titration 390, 426, 450.
 Energie, elektrische 316.
 Energie, freie — eines Vorganges 387.
 Entwicklung photographischer Platten 242.
 Erg 194, 316.
 Erschütterungen, Schutz vor — 326.
 Extinktionskoeffizient, optischer 251.

F.

F (elektrochemisches Äquivalent) 316.
 Faden, herausragender — bei Quecksilberthermometern 65, Korrektionsstabelle 67.
 Fadenkreuz 41.
 Fadenthermometer 66.
 Faradaysches Gesetz 428.
 Farbenfilter 248, 250.
 Federmanometer 123.
 Fehler, mittlerer, der Beobachtung und des Mittelwertes 7.
 Fehler, mittlerer, als Mass der Genauigkeit 8.
 Fehler, zusammengesetzte 8; — zufällige und konstante 10.
 Fernrohr und Skala, Ablesung mit 326, 328.
 Feste Körper, Ausmessung 41; — in Thermoregulatoren 93; — Volumbestimmung 146.
 Feste Lösungen, Ausfrieren 297.
 Feste Stoffe, Brechungskoeffizient 228; Dampfdruck 174, 273; Dichte 146, siehe Dichte; Löslichkeit in Flüssigkeiten 279; Löslichkeit in Gasen 273; Lösungswärme 211, 286; Schmelzpunkt 180, 298, 446; Schmelzwärme 206; Umwandlungspunkt 181, 389; spezifische Wärme 191, 201.
 Fett für Glashähne 154.
 Filtrieren 282, Adsorption hierbei 283, 400, 424.
 Fixieren entwickelter Negative 243.
 Fixpunkte, thermometrische, dauernder Anstieg 63, 68; zum Aichen von Thermometern 71, 76 (72) siehe 445.
 Flächenmessung 45.
 Fluoreszenz 259.
 Flüssigkeiten, Assoziationsfaktor 267; Ausdehnung durch Wärme 165; Brechungskoeffizient 223, siehe Brechungskoeffizient; Dampfdruck 172, siehe Dampfdruck; Dichte 144, siehe Dichte; — von hoher Dichte 148; Erstarrungswärme 206; gasfreie — 276; Gefrierpunkt 180, 298; kritische Grössen 181; Löslichkeit in Flüssigkeiten 278; Löslichkeit in Gasen 270; Molekularvolum beim Siedepunkt 170; Oberflächenspannung 262; Oberflächenenergie 267; innere Reibung 259; Siedepunkt 76, 174, 304; Verdampfungswärme 207; spezifische Wärme 202.
 Flüssigkeitsbäder 97.

Flüssigkeitsfarbenschirme 249, keilförmige 250.
 Flüssigkeitsmanometer 115.
 Flüssigkeitspotentialdifferenzen 386.
 Flüssigkeitsprismen 224, 250.
 Flüssigkeitsthermoregulatoren 91.
 Flüssigkeitswiderstände 358.
 Flusssäure, Ätzen mit — 53.
 Formel, rationelle, Struktur—, Konstitutions—, Bestimmung auf physikalischem Wege 463.
 Fraktionieraufsätze 176.
 Freie Energie eines Vorganges 387.
 Funkenfänger, elektrolytischer 397.

G.

Galvanometer 325; Aichung 330, 394; Aufstellung 328; Empfindlichkeit 325, 329.
 Gang, toter, bei Schraube 30, — bei Quecksilberthermometer 66.
 Gasbürette 155.
 Gasdichtebestimmung 150, — durch Ausflusszeit 157.
 Gasdichter Verschluss 154, 179, 294.
 Gasdruckregulator 312.
 Gase, komprimierte 313.
 Gase, Löslichkeit in Flüssigkeiten 274, 277; — spezifische Wärme 206.
 Gaselektroden 379.
 Gasfreie Flüssigkeiten 276; — Elektroden 379.
 Gasmessröhren, Kalibrierung 163.
 Gasometer 153.
 Gasströme 310; Regulierung 313.
 Gasthermometer 61, 78; Reduktion auf — 77.
 Gasthermoregulator 89.
 Gastrocknung 153.
 Gasuhren 272.
 Gasvoltameter 431.
 Gasvolum 155; Reduktion auf Normalzustand 156, 157.
 Gaswägung 151; indirekte 155.
 Gaswaschflasche 272.
 Gaussches Okular 221.
 Gebläse 311.
 Gefässe für Elektroden 377, 379; — Geschwindigkeitsmessung 451; — Leitfähigkeitsmessungen 401; — Normalelemente 361; — zum Aufbewahren von Gasen 153; — zum Aufbewahren von Quecksilber 132, 324.
 Gefrierpunkt 180, 298.
 Gefrierpunktserniedrigung, Molekulargewichtsbestimmung durch — 288; Apparat 288, 293; Berechnung 295; Genaues Verfahren 298; Genauigkeit 297, 301; Impfstift 293; Hygroskopische Lösungsmittel 293; Konstante verschiedener Lösungs-

mittel 296; Konstante in Gemengen 297; konzentrierte Lösungen 297; Korrektion wegen Eisausscheidung 300.
 Gelatineblättchen 248.
 Gelatine kitt 114.
 Genauigkeit der Definition 1; einfacher und zusammengesetzter Messungen 3; Abgleichung der — 6; — und mittlerer Fehler 8.
 Genauigkeit der Messung:
 des Brechungskoeffizienten von Flüssigkeiten 225, 228, 230.
 der Dampfdichte nach V. Meyer 158.
 der Dichte fester Stoffe 147, 148.
 der Dichte von Flüssigkeiten 142, 143, 146.
 der Dissoziationskonstante von Säuren 477.
 der Drehung der Polarisationssebene 257.
 der elektrischen Grössen 315.
 von Elektrizitätsmengen mit Silbervoltmeter 429, mit Kupfervoltmeter 430.
 mit Galvanometern 325.
 von Gasdichten 151.
 der Gefrierpunktserniedrigung 297, 301.
 von Geschwindigkeitskonstanten 456.
 mit Kalomelnormalelektrode 383.
 mit Kalorimeter 188.
 mit Kapillarelektrometer 335, 337, 342.
 mit Kolorimeter 248.
 von Längen 35, 44.
 der Leitfähigkeit von Elektrolyten 405, 406.
 der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten 276.
 des Molekulargewichts nach der Gefriermethode 297, 301.
 des Molekulargewichts nach der Siedemethode 470.
 mit Quadrantelektrometer 333.
 mit Quecksilberthermometern 62.
 mit Rechenschieber 22.
 des Schmelzpunktes 180.
 des Siedepunktes 180.
 von Stoffmengen durch Titration 450.
 mit Strom- und Spannungsmessern 331.
 der Temperatur 61.
 der Überföhrungszahl 473.
 mit Wage 46.
 von Wärmemengen 188.
 von Widerständen 353.
 Gesättigte Lösungen, Analyse 283.
 Geschwindigkeit chemischer Vorgänge 447; Beispiele 453, 456, 458, 459; Gefässe 451; Konstante 455, 458; Messmethoden 448; Ordnung des Reaktionsverlaufes 460.
 Gewicht und Masse 47, 59.
 Gewicht des Mittelwertes 8.
 Gewicht, spezifisches 126, 141; — scheinbares eines ccm Wasser 130.
 Gewichtssatz, Korrektion 55, 58.
 Gewichtsverlust durch Luftauftrieb 52.

Gewichtsvoltmeter 428.
 Glas, Ätzen 33; Ausdehnung 168; Blasen und Bearbeiten 102; Löslichkeit in Wasser 403, 422; Platinieren 357; Prüfung auf Planparallelität 222, 329; Reinigen und Entfetten 135, 264, 338; Teilungen auf — 31; Trocknen 143, 144, 338; Verbessern durch Ausdämpfen 408; Versilbern 330; Volumnachwirkungen 63, 64, 170.
 Glas, Einschmelz — 112.
 Glasgefäße, Wägen 143.
 Glasgewebe zum Filtrieren gelatinöser Niederschläge 283.
 Glashähne und —schiffe 154.
 Gleichgewicht, Methoden zur Untersuchung 466, —skonstante 386, 425.
 Glühlampen, zur Beleuchtung unter Wasser 40; zu Heizzwecken 86; als Widerstand 358.
 Gipskitt 114.
 Glyzerinfüllung für Gasbüretten 156.
 Glyzerinkitt 114.
 Graduieren siehe Aichen.
 Gradwert des Beckmannthermometers 291.
 Granate, kalorimetrische 215.
 Granaten 175, 178, 304.
 Graphische Interpolation 14.
 Graphitwiderstände 357.
 Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit 414.
 Gummi, Verhalten gegen Dämpfe 179, 272.

H.

Hahnfett 154.
 Halbschattenapparate 256.
 Hartlot 359, 360.
 Harzkitt 113.
 Heber zur elektrolytischen Verbindung 377; Einführung von Dochten in diese 378.
 Heissluftmotoren 100; mit konstanter Geschwindigkeit 191.
 Herausragender Faden bei Quecksilberthermometern 65, Korrektortabelle 67.
 Hittorfsche Überföhrungszahl 387, 433; Apparate 435; Berechnung der Versuche 436.
 Hochspannungsbatterie 318, 333.
 Hohlprismen 224, 250.
 Hufner-Albrechtscher Rhombus 253.
 Hydrolyse 425.
 Hydrostatische Methode zur Dichtebestimmung fester Stoffe 147; Wage 144.

I, J.

Impfstift 293.
 Indikatoren bei Titrieranalysen 390, 426, 450.
 Induktorium 396; Fadenunterbrecher 397; Funkenfänger 397.
 Innere Reibung 259.

Interpolation 14.
 Intervall, konstantes 12.
 Inversion des Rohrzuckers 456.
 Jodvoltmeter 433.
 Jodwasserstoff, Oxydation durch Persulfat 459.
 Ionen, Grenzwerte der Leitfähigkeit, Tabelle 415.
 Ionenkonzentration, Bestimmung durch Löslichkeitserniedrigung 286; elektromotorische Bestimmung 389.
 Josefpapier 144.
 Joule 194, 315, 316.
 Isolationsmittel 442.
 Juliussche Suspension 326.

K siehe auch C.

Kalibrieren siehe Aichen.
 Kalibrierdraht 350.
 Kalomelnormalelektrode 383.
 Kalorie 194.
 Kalorifere 203.
 Kalorimetrie 187, Genauigkeit 188; — verdünnter Lösungen 212.
 Kalorimeter 188, 212; Eis — 217.
 Kapazität von Leitfähigkeitsgefäßen 407.
 Kapillaren, anschmelzen 109; Durchmesser bestimmen 262; Metall — 184; Steighöhe in — 262.
 Kapillarelektrometer 333; Ausführungsformen 335, 337, 340, 342; Behandlung 334, 337; Empfindlichkeit 335, 337, 342; Füllung 335, 341; — mit ovaler Kapillare 337; Prinzip 334; Schaltung 334, 371, 372; Schlüssel 336; Schwefelsäure 335, 342.
 Katalyse der Esterverseifung durch Säuren 453; der Reaktion zwischen Persulfat und Jodwasserstoff 459; der Zuckerinversion durch Säuren 456.
 Kathetometer 40.
 Kathode 375.
 Kautschuk, Verhalten gegen Dämpfe 179, 272.
 Keilförmige Flüssigkeitsschichten 250.
 Kilojoule 195.
 Kitten 113, 186, 249.
 Klebstoff 244.
 Klebwachs 36.
 Kleinmotoren 100; mit konstanter Geschwindigkeit 191.
 Klemmschrauben 320.
 Klemmspannung 343.
 Knallgasvoltmeter 431.
 Knickpunkt in Polarisationskurve 391.
 Kohlebanden 236.
 Kohlensäure, feste, Sublimationstemperatur 445.
 Kohlensäurefreie Natronlauge 424, —s Wasser 422.

Kolbenmanometer 125.
 Kolorimetrie 246; — im Spektrum 250.
 Kommutator 323.
 Kompensationsapparat 369, 370.
 Kompensationsmethode zur Messung elektromotorischer Kräfte 367.
 Kondensator 405, 427; elektrolytischer 397.
 Konstantan 354.
 Konstanter Fehler 10.
 Konstantes Intervall, wahrscheinlichster Wert 12.
 Konstitutionsformel, Bestimmung auf physikalischem Wege 463.
 Kontakte bei Induktorien 397; Quecksilber— 322; Schrauben — 321; Stöpsel — 320.
 Konvergenztemperatur 298.
 Konzentrationsbestimmung, elektromotorische 389.
 Konzentrationsketten 387.
 Kopieen, positive 244.
 Korkstopfen paraffinieren 454.
 Korngrösse, Wirkung auf Löslichkeit 280.
 Korrekturen 12; mehrfache — 16; Benutzung 16.
 Korrektur wegen Luftauftriebes u. s. w., siehe unter Luftauftrieb u. s. w.
 Korrektur siehe auch Aichung.
 Kraft, elektromotorische 314, 361, siehe Elektromotorische Kraft.
 Kreisteilung, graduieren 221.
 Kritische Temperatur 181; — Druck 184; — Volum 186.
 Kubikcentimeter Wasser, Masse dess. 59, 127.
 Kugeln blasen 107.
 Kühler 305.
 Kupfervoltameter 429.
 Kurvenlineale 14.

L.

Lampe für Natriumlicht 231.
 Landoltsche Pipette 283; Reaktionsgefäß 452.
 Längenablesung 41.
 Längenmessung 29, 38; — an komplizierten Gebilden 41.
 Leclanchéelement 318, 435.
 Leistung, elektrische 316.
 Leitfähigkeit der Elektrolyte, elektrometrische Bestimmung 393.
 Leitfähigkeit der Elektrolyte, Bestimmung mittelst Wechselstrom 395, 404; Apparate 396, 401; Bestimmung der Kapazität der Gefässe 407; Elektroden 400; Genauigkeit 405, 406; Güte des Minimums 399, 405; verdünnte Lösungen 406, 426; Leitfähigkeit verschiedener Kaliumchloridlösungen 407; Leitfähigkeit des Wassers 421, 423.

Leitfähigkeit, molekulare und äquivalente 406, 408; Grenzwert 414; Dissoziationsgrad und Dissoziationskonstante 411, 412, 426; Basizität von Säuren 423; Hydrolyse 425.
 Leitfähigkeitsmessung als analytisches Hilfsmittel 285, 426.
 Leitfähigkeitswasser 421.
 Leitungen, elektrische, Beanspruchung 319.
 Licht von bestimmter Wellenlänge 231, 250.
 Logarithmen, Charakteristik 22.
 Logarithmische Rechenschieber 22; Tabelle 26.
 Löslichkeit 269; fester Stoffe in Flüssigkeiten 279; fester Stoffe in Gasen 273; von Flüssigkeiten in Flüssigkeiten 278; von Flüssigkeiten in Gasen 273; Gase in Flüssigkeiten 274; Glas in Wasser 403; — und Korngrösse 280; — und Lösungswärme 286; Resultate, graphische Darstellung 285; — veränderlicher Stoffe 286.
 Löslichkeitsbestimmung, elektromotorische 390; — durch Leitfähigkeitsmessung 426.
 Löslichkeitsverminderung 286; Molekulargewichtsbestimmung durch — 288.
 Lösungen, gesättigte, Analyse 283; konzentrierte, Gefrierpunkt 297; verdünnte, Gefrierpunkt 298; verdünnte, Kalorimetrie 212; verdünnte, Leitfähigkeitsbestimmungen 406, 426.
 Lösungsmittelmenge, Molekulargewichtsbestimmungen in 297, 307.
 Lösungswärme 211, 286.
 Löten 358; von Glas 114; von Platin 113.
 Luftauftrieb 52; Tabelle 53.
 Luftbad 183.
 Luftmanometer 122.
 Luftpumpe, Quecksilber— 152; Wasser— 310; Fahrrad— 312.
 Luftthermometer 60, 61, 78, 160.
 Lummer und Kurlbaum, Platinierungsflüssigkeit von — 399.
 Lupe, Vermeidung der Parallaxe 42, 43.

M.

Magnesiumlicht 242.
 Manganin 354.
 Manometer, Flüssigkeits— 115; Vakuum— 119; Vermeidung des Auskochens bei Quecksilber— 119, 152; Feder— 123; Kolben— 125; Luft— 122.
 Mariottesche Flasche 82, 312.
 Massanalyse 450; elektrometrische — 390; — durch Leitfähigkeitsmessung 426.
 Masse eines ccm Wasser 59, 127; bei verschiedenen Temperaturen 128.
 Masse und Gewicht 47, 59.
 Massstab 38.

Maximale Stromstärke in Drahtleitungen 319;
in Elementen und Akkumulatoren 317,
318; in Normalelementen 364; in Wider-
ständen 353, 357.
Mehrfache Korrekturen 16.
Meniskuskorrektur bei Quecksilber 164.
Merkurosulfat, für Elemente und Elektroden,
Reinigung 362.
Messdraht 345, 370; abgekürzter 347; ver-
längerter 348; von rundem Widerstands-
betrag mit Nebenschluss 348, 368; Kali-
brieren mittelst Rheostaten 349; Kali-
brieren nach Strouhal und Barus 350;
Tabelle zur Benutzung 409.
Messkolben 140.
Messplan 1.
Messungen, Berechnung derselben 6.
Metalle, Schmelzpunkte der 445.
Metallelektroden 376; bei oxydablen Me-
tallen 378.
Metallkapillaren 184.
Metallkitt 114.
Meter 29.
Metol 242.
Mikrometer, Schrauben— 41.
Mikroskop 41; —Mikrometer 43.
Milligramme, Wägung 51.
Minimalablenkung 223.
Mitführung, Dampfdruckbestimmung durch
270, 308.
Mittelwert, wahrscheinlicher 6; Gewicht
des — 8; Vereinigung mehrerer — 8.
Mittlerer Fehler der Beobachtung und des
Mittelwertes 7; — als Mass der Genauig-
keit 8.
Mohrsches Liter 129; — Wage 145.
Molekulare Leitfähigkeit 406; Grenzwert
414.
Molekulare Oberflächenenergie 267.
Molekulare Verdünnung 406.
Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrier-
punktserniedrigung, Siedepunktserhöhung
u. s. w. siehe Gefrierpunktserniedrigung,
Siedepunktserhöhung u. s. w.
Molekulargewichtsbestimmung, elektromoto-
rische 387; — von Flüssigkeiten 267.
Molekularkonzentration 288; — in Gemengen
297.
Molekularrefraktion 234.
Molekularvolum der Gase 151; — der
Flüssigkeiten beim Siedepunkt 170.
Monochromatisches Licht 231, 250.
Motoren, kleine 100; Geschwindigkeitsregu-
lierung 191.
Multiplikation, abgekürzte 20; angenäherte
21.

N.

Nachwirkungen, thermische, bei Glas resp.
Quecksilberthermometern 62, 170; Be-

rücksichtigung derselben 65, 68; — ela-
stische bei Federmanometern 124.
Nadelgalvanometer 325; Empfindlichkeit 326.
Natriumamalgam und —metall zur Herstel-
lung reiner Lauge 424.
Natriumlampe 231.
Natriumlicht, reines 232.
Natronlauge, kohlensäurefreie 424.
Nebenschluss für Messdraht 348.
Negative, abschwächen und verstärken 245.
Nickelfolie (vernickelte Kupferfolie) 196.
Nonius 43.
Normalelektroden 381, 383.
Normalelemente, Cadmium 361; Clark 364;
Weston 364; Temperaturkoeffizient 362,
364; Stromstärke, maximale 364; trans-
portable Form 363.
Nullpunktsanstieg und —depression 64;
—bestimmung 70, 180, 288, 298.
Nullpunktsverlegung bei mehrfachen Kor-
rekturen 16.

O.

Oberflächenenergie, molekulare 267.
Oberflächenspannung 262.
Objektive, photographische 241.
Öffnungsfunke, Vermeidung 397.
Ölkitt 114.
Ölmanometer 115.
Ohm 315.
Okular, Gauss'sches 221.
Okularmikrometer 42.
Opaleszenz 259.
Optische Messungen 220.
Ordnung des Reaktionsverlaufes 460; Be-
stimmung bei gestörten Reaktionen 461.
Osmotischer Druck 296.
Oxydations- und Reduktionsmittel, elektro-
motorische Wirksamkeit 373, 380; bei
gleichzeitiger Anwesenheit 375.

P.

Palladiumschwarz auf Elektroden 400.
Papier, photographisches 244; Josef— 144;
Filtrier—, Adsorption durch 283, 400, 424.
Paraffinbad 97.
Paraffinieren 454.
Parallaxe 39, 43, 116, 138.
Persulfat, Reduktionsgeschwindigkeit durch
Jodwasserstoff 459.
Phasengesetz 273, 279.
Photographie 241; — im Spektrum 238;
Sensibilieren photographischer Platten 240.
Photographische Herstellung von Skalen 34.
Photometrie im Spektrum 250.
Physikalische Methoden der Analyse 233,
283, 389, 390, 426, 449, 466.

Physiko-chemische Methoden, Anwendung auf chemische Probleme 463.
 Pipetten 132; Auslauf 133, 414; Genauigkeit 133, 135; geteilte — 140; Graduierung 134; Reinigen und Aufbewahren 135; 136.
 Pipetten für Dichtebestimmung 144; — zum Verdünnen von Flüssigkeiten 412; — zum Sammeln verputzten Quecksilbers 132.
 Pipettenelektrode 403.
 Planimeter 45.
 Planparallele Platten, Prüfung 222, 329.
 Platin amalgamieren 322; schweissen und löten 113.
 Platindrähte einschmelzen 111.
 Platinieren von Glas 357.
 Platinschwarz, elektrolytisch niederschlagen 399.
 Platintetraeder 178.
 Platinthermometer (60, 61), siehe 445, 439.
 Platten, photographische 241; Sensibilisieren 240.
 Poggendorffs Methode zur Messung elektromotorischer Kräfte 367.
 Polarisation, elektrische 390
 Polarisationssebene des Lichtes, Drehung 254, 258, 456.
 Polarisierbarkeit von Elektroden 375.
 Polreagenzpapier 317.
 Polymerisationsgrad 296.
 Positive Bilder 244.
 Potentialabfall 314.
 Potentialdifferenz, elektrische 314, 372; Einheit 316; zwischen Flüssigkeiten 386; siehe elektromotorische Kraft.
 Potentiometer siehe Kompensationsapparat 369.
 Primärelemente 318.
 Prismen für Flüssigkeiten 224, 250
 Prüfung, siehe Aichung.
 Pulfrichs Refraktometer 225.
 Pyknometer 141; zur Dichtebestimmung fester Stoffe 148; Genauigkeit 143, 148; Rührer für — 167.

Q.

Quadrantelektrometer 332.
 Quarzfäden 326.
 Quecksilber, Aufbewahren 324; Kapillardepression 116; Dichte und Räumigkeit 129, 130; Meniskus-Korrektur 164; Prüfung 363; Reinigen 130, 363; Sammeln 132; Wärmeausdehnung 129, 168, 170.
 Quecksilberdampf, Diffusion 163; Druck 163.
 Quecksilberdichtung bei Schliffen 154.
 Quecksilberhöhen, Ablesung von 116, 117.
 Quecksilberkontakte 322.
 Quecksilberluftpumpe 152.
 Quecksilbermeniskus, Korrektur 164.

Quecksilbersalzelektroden 384.
 Quecksilberthermometer 62; Einstellungszeit 68; herausragender Faden 65; toter Gang 66; Genauigkeit 62; Nachwirkungserscheinungen 62; Aichung 70 (72), siehe 445; Reduktion auf Gasthermometer 77; für höhere Temperaturen 78; Wärmekapazität 192.
 Quecksilberverschlüsse 154;
 Quecksilbervoltmeter 430, 432.

R.

Ränder umlegen 111.
 Räumigkeit 126; — und Dichte von Wasser 127, 128; — von Quecksilber 129, 130.
 Reaktionsgeschwindigkeit 447; siehe Geschwindigkeit.
 Reaktionsordnung 460.
 Reaktionskammer, kalorimetrische 212.
 Rechenhilfsmittel 21.
 Rechenmaschine 28.
 Rechenschieber 22; Tabelle zur Herstellung 26.
 Rechentafel, logarithmische 28.
 Rechnen 1; abgekürztes mit Zahlen 18; angenähertes 21.
 Refraktionskonstante 233.
 Refraktometer von Abbe 229; von Pulfrich 225; Justierung 227; für feste Stoffe 228; Differenz — 230.
 Regulierung des Druckes 83, 312; — von Gasströmen 313; — der Geschwindigkeit bei Motoren 191; — der Spannung bei Thermosäulen 318; — der Stromstärke 357; — der Temperatur 84; siehe Thermostaten.
 Reibung, innere 259.
 Reimannsche Wage 145.
 Reinigung von Cadmium 363; Glas und Glasgefäßen 135, 264, 338; Kaliumchlorid 407; Kalomel 383; Murkurosulfat 362; Natriumlicht 232; optischen Apparaten 228; Platinelektroden 379, 400; Quecksilber 130, 363; Wasser 421.
 Rezepte, siehe Tabellen.
 Rheostaten 353, siehe Widerstandsätze.
 Rhombus, Hüfner-Albrechtscher 253.
 Rodinal 243, 244.
 Röhren anwärmen 105; aufblasen 107; ausziehen 106; biegen 110; drehen in der Flamme 105; mit Rand versehen 110; schliessen 107; schneiden 103; T-förmige 110; zusammensetzen 108.
 Röhren kalibrieren 72, 136, 163, 167.
 Rotes Licht für Dunkelkammern 241.
 Rubinglas 241.
 Rührer 99; elektromagnetischer 294; gedichteter 294; innerer für Pyknometer und Dilatometer 167; für Kalorimeter 189.

S.

Sättigungszustand 163, 269, 270, 272, 280.
 Säuren, Basizität 423; Dissoziationskonstante 412, 416; Dissoziationskonstante sehr schwacher — 426; Grenzwert der molekularen Leitfähigkeit 415; katalytische Wirkungen 453, 456; Leitfähigkeit, Wasserkorrektur 423; Massanalytische Bestimmung 390, 426, 450; Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration 467.
 Schirme, farbige 248, 250.
 Schleier, bei Negativen 245.
 Schleifstein 31, 249.
 Schliffe 154.
 Schlüssel, elektrischen 321; für Kapillarelektrometer 336; — thermoelektrischer 441.
 Schmelzglas 112.
 Schmelzpunkte einiger Metalle 445; Salze 71.
 Schmelzpunktsbestimmung 180, 289, 446.
 Schmelzwärme 206.
 Schmiermittel für Glashähne 154.
 Schraube, toter Gang 30; Prüfung 34.
 Schraubenkontakte 321.
 Schraubenmikrometer 41.
 Schreibdiamant 31.
 Schulzcher Körper 251.
 Schüttelapparate 281.
 Schutz gegen Wärmeverlust 98, 181, 197, 303, 445.
 Schwebemethode zur Dichtebestimmung fester Körper 148.
 Schwefel, Siedepunkt (61, 72), siehe 445.
 Schwefelsäure für Elektrometer 335, 342.
 Schweissen von Platin 113.
 Schwimmer, versenkter 146, 284.
 Sensibilisieren photographischer Platten 240.
 Siedeerleichterter 178.
 Sieden, richtiges 178, 304.
 Siedepunkt verschiedener Flüssigkeiten (61, 72), siehe 445; — des Wassers bei verschiedenen Drucken 76.
 Siedepunktsbestimmung 76, 174, 304; Genauigkeit 180; an Lösungen und Gemengen 177, 304; bei verschiedenem Druck 179, 308.
 Siedepunktserhöhung, Molekular-Gewicht durch 301, 308; Apparate 302, 303, 305; Ausführung der Messung 304; Berechnung und Korrekturen 306, 307; flüchtige Stoffe 307; Lösungsmittelmenge 307; veränderliche Lösungsmittel 304; Konstante verschiedener Lösungsmittel 306.
 Silberelektroden 384.
 Silbervoltameter 429, 432.
 Skala, Ablesung mit Fernrohr und — 326, 328.
 Skalen, Herstellung 33; durch Photographie 34.
 Spannung, elektrische, —abfall, —sdifferenz 314, siehe elektromotorische Kraft.
 Spannungsmesser 331.

Spannungsmesser, Verwendung als Strommesser 331; Aichung 394.
 Spannungsregulator für Thermosäulen 318.
 Spektra, Erzeugung von 231, 236.
 Spektralbeobachtungen 235.
 Spektrokolorimetrie 250.
 Spektrometer 221, 224; Justieren 222.
 Spektrophotographie 238.
 Spektrophotometrie 250.
 Spektroskop, Spalt und Lichtquelle 237.
 Spektrum des Cadmiumfunken 240.
 Spezielle Eigenschaften 448, 468.
 Spezifisches Gewicht resp. Volum 126, 141, siehe Dichte resp. Räumigkeit.
 Spezifische Leitfähigkeit von Chlorkaliumlösungen 407.
 Spezifische Wärme fester Stoffe 191, 201; von Flüssigkeiten 202; von Gasen 206; des Wassers bei verschiedenen Temperaturen 195.
 Spiegel, Herstellung 330; Winkelmessung objektive 327; — subjektive mit Fernrohr 328.
 Sprengkohle 105.
 Spulengalvanometer 325.
 Stendentwickler 242.
 Stangenzirkel 38.
 Stärkelösung sterilisieren 451.
 Starkstromwiderstände 357.
 Steighöhe, kapillare 262.
 Sterilisieren 451, 456.
 Stichel 30.
 Stimmgabelunterbrecher 391.
 Stöpselkontakte 320, 353.
 Stromentnahme, Einfluss auf gemessene elektromotorische Kraft 332, 366, 374.
 Strommesser 311; Aichung 394.
 Stromquellen 317.
 Stromstärke, Einheit 316; Messung 311; — auf elektromotorischem Wege 393.
 Stromstärke, maximale, in Leitungen 319; in Elementen und Akkumulatoren 317, 318; in Normalelementen 364; in Widerständen 353, 357.
 Stromverzweigung 342.
 Stromwender, —wippe 323.
 Strouhal und Barussche Methode für Kalibrierung des Messdrahtes 350.
 Subtraktion 18.
 Suspension, erschütterungsfreie 326; aus Quarz oder Coconfäden 326.

T.

Tabellen siehe das besondere Verzeichnis der Tabellen.
 Taster, elektrische 321, 336, siehe Schlüssel.
 Tauchelektroden 403.
 Teildruck der Bestandteile eines Gemenges 180, 278.
 Teilmaschine 29; Prüfung 34.

Teilungen 30, 31; in willkürlicher Einheit 37.
 Teilungen auf Glas 31; Verzerrung durch — 118.
 Teilungskoeffizient zwischen zwei Lösungsmitteln 287.
 Telephon 398.
 Temperatur, kritische 181.
 Temperaturdifferenzen, kleine 441, 443.
 Temperaturkoeffizient der Oberflächenenergie u. s. w. siehe Oberflächenenergie u. s. w.
 Temperaturmessung 61; hoher Temperaturen 78, 160; elektrische 439.
 Temperaturregulierung, selbstthätige 84, siehe Thermoregulatoren.
 Temperaturskalen (60, 61) siehe 445.
 Tensimeter 173.
 Tetraëder, Platin— 178.
 Thermoelemente 442, Aichung 443.
 Thermometer, Beckmann— 290; Gradwert 291.
 Thermometer, Gas— 60, 61, 78, 160; (Platin) Widerstands— 439; thermoelektrische — 442; kalorimetrische — 188.
 Thermometer, Quecksilber— 62, siehe Quecksilberthermometer.
 Thermosäulen 318.
 Thermoregulatoren 84, 86; Schwankungen 85; Gas— 85, 89; Flüssigkeits— 85, 91, 93; mit festen Körpern 86, 93; mit Dämpfen 89; elektromagnetische 94 (Vermeidung des Funkens 397); für Temperaturen unter Zimmertemperatur 96.
 Thermostaten 78; Schmelzpunkts— 78; Siedepunkts— 80; mit konstantem Wärmefluss 84, 228; mit selbstthätiger Regulierung siehe Thermoregulatoren; Bad 97; Heizung 87; Rührwerk 99, 189.
 Thiosulfatlösung, haltbare 451.
 Titrationsvoltameter 432.
 Titriermethoden 450; siehe Massanalyse.
 Titriervorrichtung 138.
 Toter Gang bei Schraube 30; — bei Quecksilberthermometer 66.
 T-Röhren 110.
 Tropfengewicht 266.

U.

Überführungsarbeit 387.
 Überführungszahl, Hittorfsche 433; Berechnung der Versuche 436; elektromotorische Bestimmung 387.
 Überkaltung 300.
 Umkehrbarkeit von Elektrodevorgängen 375.
 Umwandlungspunkt 181, 389.
 Unterbrecher, Faden—, resp. Saiten— 397; Stimmgabel— 391; Funkenfänger, elektrolitischer 397.

V.

Vakuumgefäß 98, 181, 196, 303, 445.
 Vakuummanometer 119.
 Ventilröhren 154.
 Veränderliche Stoffe, Messung an — 286, 449.
 Verbindung, luftdichte 154, 179, 294.
 Verbrennungswärme 214.
 Verdampfungswärme 207.
 Verdünnung in konstantem Verhältnis mit-
 telst Pipetten 413.
 Verdünnungsarbeit 387.
 Vereinigung mehrerer Mittelwerte 8.
 Vergleichung von Thermometern 70.
 Verlauf, zeitlicher, chemischer Reaktionen 447, siehe Geschwindigkeit.
 Verseifung von Estern durch Alkalien 458, durch Säuren 453.
 Versenkter Schwimmer 146, 284.
 Versilbern von Glas 330.
 Verstärken von Negativen 245.
 Verzweigung elektrischer Ströme 342.
 Volhardsche Methode zur Titration von Chloriden 451.
 Volt 316.
 Voltameter, Gewichts— 429; Volum— 431; Titrations— 432.
 Voltmeter 331; Verwendung als Ampèremeter 332; Aichung 394.
 Volum siehe auch Dichte.
 Volum fester Körper 146; Flüssigkeiten 132; Flüssigkeiten beim Siedepunkt 170; molekulares von Gasen 151; kritisches 186; spezifisches 126, siehe Dichte.
 Volum eines g Wasser 59, 127, 128; eines scheinbaren g Wasser 130.
 Volumbestimmung 46, 127.
 Volumbestimmung von Gasmengen 155; Reduktion auf den Normalzustand 156, 157.
 Volumnachwirkungen bei Glas 62, 170.
 Volumvoltameter 431.

W.

Wachs, weiches 36.
 Wage 46; Empfindlichkeit 51; hydrostatische 144.
 Wägung von Glasgefäßen 143; von Milligrammen 51.
 Wahrscheinlicher Fehler 8; — Mittelwert 6; — Wert eines konstanten Intervalls 12.
 Wahrscheinlichkeitsrechnung 11.
 Wanderungsgeschwindigkeit 433; direkte Bestimmung 433; indirekte Bestimmung 387; einzelner Ionen in unendlicher Verdünnung, Tabelle 415.
 Wanderungsrichtung der Ionen 438.
 Wärme, spezifische, fester Stoffe 191, 201; Flüssigkeiten 202; Gase 206; des Wassers 195.

- Wärmeausdehnung von Flüssigkeiten 165, siehe Ausdehnung.
 Wärmeaustausch mit Umgebung 196; bei Gefrierpunktsbestimmungen 298.
 Wärmeeinheit 194.
 Wärmekapazität des Kalorimeters 191; von Quecksilberthermometern 192.
 Wärmetönung, elektrisch gemessen 388; in verdünnten Lösungen 212.
 Wasser, Brechungskoeffizient, Änderung mit Temperatur 227; Dichte 59, 127, 128, 130; Dampfdruck 156; spezifische Wärme 195.
 Wasser, reines, zu Leitfähigkeitsmessungen 421; Verbesserung 422; Korrektur wegen Leitfähigkeit des Wassers 423.
 Wasserdampf, Verhalten gegen Kautschuk 272.
 Wassergebläse 311.
 Wasserglaskitt 114, 183.
 Wasserluftpumpe 310.
 Wasserstoffelektrode 384.
 Wasserstoffionkonzentration 467.
 Wasserstoffspektrum 233.
 Wasserstoffthermometer 60, 61.
 Wasserstrom von konstanter Temperatur 228.
 Wasservoltmeter 431.
 Wasserwiderstand 358.
 Watt 316.
 Weichlot 359.
 Weinholdsches Gefäß, siehe Dewarsches Gefäß.
 Weitwinkel 241.
 Wellen, Absorption elektrischer 428.
 Wellenlänge, Licht von bestimmter 231; Tabelle 233, 240.
 Wertonnormalelement 364.
 Wertphalsche Wage 145.
 Wertigkeit 387.
 Wheatstonesche Brücke 343; Tabelle 409.
 Widerstand von Elementen 427; von Elektrolyten 393, 395, siehe Leitfähigkeit; Einheit 315; elektromotorische Bestimmung 393; spezifischer 316.
 Widerstände resp. Widerstandssätze, Genauigkeit 354; Herstellung und Kalibrierung 354; von grossem Betrage 356, 357; maximale Stromstärke 353, 357; für Starkstrom 357; für Wechselstrom 399.
 Widerstandsdraht 354; Nachwirkungen 355; dauernde Erwärmung 357.
 Widerstandskapazität von Gefässen 407.
 Widerstandsthermometer 439; Aichung 443.
 Windmühle 91, 100.
 Winkelmessung 46, 221, 326, 328.
 Wippe, elektrische 323.
- Z.**
- Zahl der geltenden Ziffern 18.
 Zahlenrechnen 18; angenähertes 21.
 Zeigerablesung 326.
 Zersetzungsspannung 391.
 Ziffern, geltende 18.
 Zirkel 38.
 Zufällige Fehler 10.
 Zuckerinversion, Geschwindigkeit 456.
 Zuckerlösung, Sterilisierung 456.
 Zusammengesetzte Fehler 8.
 Zusammengesetzte Messungen 4.

Nachweis der im Text vorkommenden Tabellen, Zahlenangaben, Rezepte.

- Abschwächen von Negativen 245.
Äquivalent, elektrochemisches 315; des Kupfers 430; des Silbers 429; des Wassers 431.
Äquivalent, mechanisches, der Wärme 194.
Akkumulatoren, Kapazität, Stromdichte, Säurekonzentration 317.
Anstieg, dauernder, der thermometrischen Fixpunkte 63.
Atomrefraktion 234.
Auftrieb der Luft, Korrektionsstabelle 53, 54.
Ausdehnung durch Wärme von Glas 168; von Quecksilber 129, 168, 170; von Wasser 128, 130.
Auslaufzeit, minimale, von Pipetten 133.
Barometer, Temperaturkorrektion 121; Kapillarkorrektion 116.
Beckmannsches Thermometer, Gradwert 291.
Belastung von Drähten mit Strom 319, 353, 357.
Braunsteinelemente, Spannung und Stromstärke 318.
Brechungskoeffizient des Wassers, Änderung mit der Temperatur 227.
Brücke, Wheatstonesche, Tabelle 409.
Cadmiumelement, elektromotorische Kraft bei verschiedenen Temperaturen 361.
Cadmiummetall, Grad der Freiheit von Zink 363.
Cadmiumspektrum, Wellenlängen (Figur) 240.
Chlorkaliumlösungen, Leitfähigkeit 407.
Clarkelement, elektromotorische Kraft 364.
Coulomb 315, 429.
Cupronelement 318.
Dampfdruck des Quecksilbers 163; des Wassers 156.
Depression, umkehrbare, des Nullpunktes bei Glaskthermometern 64.
Depression, kapillare, des Quecksilbers 116.
Dichte und Räumigkeit von Quecksilber 129, 130, 170; von Wasser bei 4° 127; von Wasser bei verschiedenen Temperaturen 128, 130.
Diffusionsgeschwindigkeit von Quecksilberdampf 163.
Diffusionspotentialdifferenzen 386.
Dissoziationskonstante einiger Säuren 412; Tabelle zur Berechnung 416.
Drähte, zulässige Stromstärke 319, 353, 357.
Drahtdurchmesser von Widerstandsdrähten 355.
Drehung der Polarisationssebene von invertiertem Rohrzucker 458.
Eisenvoltameter 433.
Eiskalorimeter 220.
Eispunktsdepression 64.
Elektroden, Minimalgrösse für Leitfähigkeitsmessungen 400.
Elektroden, Normal- 381, 383.
Elektromotorische Kraft von Normalelementen 361, 364; von Normalelektroden 381, 383; zwischen Flüssigkeiten 386.
Elemente, primäre, Stromdichte, Kapazität 318.
Empfindlichkeit siehe Genauigkeit (alphabetisches Register.)
Energie 194, 316.
Entwicklung, photographische 242.
Erz. 194, 316.
F. 316.
Faden, herausragender, Korrektion 65, 67.
Feste Stoffe, spezifische Wärme 191.
Fett für Glashähne 154.
Fixierbad 243.
Fixpunkte, thermometrische 71, 76, (72) siehe 445.
Flüssigkeiten von hoher Dichte 148.
Flüssigkeiten, Temperaturkoeffizient der Oberflächenenergie 267.
Flüssigkeitsbäder 97.
Flüssigkeitspotentialdifferenzen 386.
Gase, Löslichkeit in Flüssigkeiten 276.
Gase, Molekularvolum 151.
Gasthermometer, Vergleich 61 Reduktion auf 77.

- Gefrierpunktserniedrigung, Konstanten für verschiedene Lösungsmittel 296.
 Genauigkeit, siehe diese (alphabetisches Register).
 Geschwindigkeit der Temperatureinstellung 68.
 Geschwindigkeit der Volumnachwirkungen bei Glas 63, 64.
 Geschwindigkeit chemischer Vorgänge 456, 458, 460; der Volumnachwirkungen bei Glas 63; des Temperatenausgleichs bei Thermometern 68.
 Gewicht, scheinbares eines ccm Wasser 130.
 Gewichtsverlust durch Luftauftrieb 53, 54.
 Glas, Ausdehnung 168, Volumnachwirkungen 63, 64, 170; versilbern 330.
 Glühlampen, Wattverbrauch 358.
 Gradwert des Beckmannthermometers 291.
 Grenzwert der äquivalenten Leitfähigkeit, Tabelle zur Berechnung 415, organischer Säuren 415.
 Grenzwert der Leitfähigkeit von Ionen bei 18° und 25° 415.
 Hahnfett 154.
 Hartlot 359..
 Herausragender Faden bei Quecksilberthermometern 65, 67.
 Hittorfsche Überföhrungszahl 436.
 Inversion des Rohrzuckers 458.
 Jodvoltameter 433.
 Jodwasserstoff, Oxydation durch Persulfat 459.
 Joule 194, 315, 316.
 Kalomelnormalelektrode 383.
 Kalorie 194.
 Kaltebäder 80.
 Kapillardepression des Quecksilbers 116.
 Kilojoule 195.
 Kitte 114.
 Klebwachs 36.
 Knallgasvoltameter 431.
 Konstantan 354.
 Konvergenztemperatur 298.
 Kubikcentimeter Wasser, Masse 59, 127.
 Kupfervoltameter 429.
 Leclanchéelement 318.
 Leistung, elektrische 316.
 Leitfähigkeit verschiedener Chlorkaliumlösungen 407.
 Leitfähigkeit von Wasser 421.
 Leitfähigkeit, molekulare und äquivalente Grenzwerte 414.
 Leitungen, elektrische, Maximalstrom 319.
 Licht, bestimmte Wellenlänge 233, 240.
 Liter, Mohrsches 129.
 Logarithmischer Rechenschieber, Tabelle 26.
 Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten 274.
 Luftauftrieb 53, 54.
 Luftthermometer 61.
 Lummer und Kurlbaumsche Platinierungsflüssigkeit 399.
 Manganin 354.
 Manometer, Temperaturkorrektur 121; Kapillarkorrektur 116.
 Masse eines ccm Wasser 59, 127, 128; Quecksilber 129, 130, 170.
 Maximale Stromstärke in Drahtleitungen 319, in Elementen und Akkumulatoren 317, 318; in Normalelementen 364; in Widerständen 353, 357.
 Meniskuskorrektur bei Quecksilber 164.
 Messdraht, Tabelle 409.
 Metalle, Schmelzpunkt 445.
 Metallkitt 114.
 Metolstandentwickler 242.
 Mohrsches Liter 129.
 Molekulare Oberflächenenergie 267.
 Molekularvolum der Gase 151.
 Nachwirkungen, thermische bei Glas 62, 170.
 Negative, abschwächen und verstärken 245.
 Normalelektroden 381, 383.
 Normalelemente, Cadmium 361; Weston 364; Clark 364.
 Nullpunktsanstieg und —depression 61, 64.
 Oberflächenenergie, molekulare 267.
 Ohm 315.
 Persulfat, Reduktion durch Jodwasserstoff 459.
 Photographie 241.
 Platinierungsflüssigkeit 399.
 Platten entwickeln 241.
 Potentialdifferenz, Einheit 316; zwischen Flüssigkeiten 386.
 Primärelemente 318.
 Quecksilber, Dichte und Wärmeausdehnung 129, 130, 168, 170; Kapillardepression 116; Meniskuskorrektur 164.
 Quecksilberdampf, Druck 163; Diffusion 163.
 Quecksilbersalzelektroden 384.
 Quecksilberthermometer herausragender Faden 65; thermische Nachwirkungen 62; Aichung 70, (72) siehe 445; Reduktion auf Gasthermometer 77.
 Räumigkeit siehe Dichte.
 Reaktionsgeschwindigkeit siehe Geschwindigkeit.
 Rechenschieber, Tabelle 26.
 Refraktionskonstanten 234.
 Rheostaten, Drahtdurchmesser 355; Stromstärke 353.
 Rodinalentwickler 243.
 Säuren, Dissoziationskonstante 412; Tabelle zur Berechnung 416; Grenzwert der Molekulare, Leitfähigkeit 415.
 Schmelzpunkte 71, 445.
 Schmiermittel für Glashähne 154.
 Schwefelsäure für Elektrometer 335, 342.
 Siedepunkt verschiedener Flüssigkeiten (61, 72) siehe 445.

- Siedepunkt des Wassers, bei verschiedenen Drucken 76.
 Siedepunktserhöhung, molekulare versch. Flüssigkeiten 306.
 Siedepunktserhöhung, Korrektur wegen verdampfter Flüssigkeit 307.
 Silberelektroden 384.
 Silbervoltameter 429, 432.
 Spektrallinien, Wellenlänge 233, 240.
 Spezifisches Gewicht resp. Volum siehe Dichte.
 Spezifische Leitfähigkeit von Chlorkaliumlösungen 407.
 Spezifische Wärme einiger fester Stoffe 191.
 Spezifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen 195.
 Spiegel, Herstellung 330.
 Starkstromwiderstand, Wärmeentwicklung 357.
 Stromstärke, Einheit 316; maximale in Leitungen 319; in Elementen 317, 318; in Normalelementen 364; in Widerständen 353, 357.
 Temperaturmessung, Genauigkeit 61.
 Temperaturskalen (60, 61) siehe 445.
 Thermometer, Beckmannsches, Gradwert 291.
 Thermometer Gas 61.
 Thermometer, Quecksilber— siehe Quecksilberthermometer.
 Titrationsvoltameter 432.
 Überführungszahlen 437.
 Verlauf chemischer Vorgänge siehe Geschwindigkeit.
 Versilbern von Glas 330.
 Verstärken von Negativen 245.
 Voltameter 429, 431, 432.
 Volum, molekulares von Gasen 151.
 Volum 1 g Wasser 59, 127, 128; eines scheinbaren Gramm Waser 130.
 Volumnachwirkungen bei Glas 62, 170.
 Volumvoltameter 431.
 Wachs, weiches 36.
 Wanderungsgeschwindigkeiten einzelner Ionen in unendlicher Verdünnung 415.
 Wärme, spezifische einiger fester Stoffe 191; des Wassers 195.
 Wärmeausdehnung siehe Ausdehnung.
 Wärmeeinheit 194.
 Wärmekapazität von Quecksilberthermometern 192.
 Wasser, Brechungskoeffizient, Änderung mit Temperatur 227; Dichte 59, 127, 128, 130; Dampfdruck 156; spezifische Wärme 195; spezifische Leitfähigkeit 421.
 Wasserstaffelektrode 384.
 Wasserstoffspektrum 233.
 Wasserstoffthermometer 60, 61.
 Wasservoltameter 431.
 Watt 316.
 Wellenlängen 233, 240.
 Westonnormalelement 364.
 Wheatstonesche Brücke 409.
 Widerstände, maximale Stromstärke 353, 357; dauernde Erwärmung 357.
 Zuckerinversion, Geschwindigkeitskonstante 458.

Böttger, Wilhelm, Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen. Mit 10 Figuren, 3 Tabellen und einer Spektraltafel. gr. 8. 1902. In Leinen gebunden. M. 7.—.

Bredig, Georg, Anorganische Fermente. Darstellung kolloidaler Metalle auf elektrischem Wege und Untersuchung ihrer katalytischen Eigenschaften. Kontaktchemische Studie. Mit 6 Figuren im Text. gr. 8. 1901. M. 3.—.

Cohen, Ernst, Jacobus Henricus van 't Hoff. Mit einem Porträt von J. H. van 't Hoff in Heliogravüre und einer Bibliographie. gr. 8. 1899. M. 1.60.

Cohen, Ernst, Vorträge für Ärzte über Physikalische Chemie. Mit 49 Figuren im Text. gr. 8. 1901. M. 8.—; in Leinen geb. M. 9.—.

Cohen, Ernst, Studien zur chemischen Dynamik nach J. H. van't Hoff's *Études de dynamique chimique*. Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff und 49 Figuren im Text. gr. 8. 1896. M. 6.—.

Dannemann, Friedrich, Grundriss einer Geschichte der Naturwissenschaften, zugleich eine Einführung in das Studium der naturwissenschaftlichen Litteratur. 2 Bände.

I. Band: Erläuterte Abschnitte aus den Werken hervorragender Naturforscher aller Völker und Zeiten. Zweite vermehrte Auflage. Mit 44 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken und einer Spektraltafel. gr. 8. 1902. M. 8.—; in Leinen geb. M. 9.—.

II. Band: Die Entwicklung der Naturwissenschaften. Mit 76 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken und einer Spektraltafel. gr. 8. 1898. M. 9.—; in Leinen geb. M. 10.50.

Deventer, Ch. M. van, Physikalische Chemie für Anfänger. Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff. Zweite Auflage, besorgt von Ernst Cohen. kl. 8. 1901.

In Leinen geb. M. 4.—.

Doelter, C., Allgemeine chemische Mineralogie. Mit 14 Figuren im Text. gr. 8. 1890. M. 7.—; in Leinen geb. M. 7.75.

Gerland, E., und F. Traummüller, Geschichte der physikalischen Experimentierkunst. Mit 425 Abbildungen zum grössten Teil in Wiedergabe nach den Originalwerken. gr. 8. 1899.

Geh. M. 14.—; in Halbfranz geb. M. 17.—.

Gibbs, J. Willard, Thermodynamische Studien. Unter Mitwirkung des Verfassers aus dem Englischen übersetzt von W. Ostwald. Mit 33 Textfiguren. gr. 8. 1892.

M. 14.—; in Leinen geb. M. 14.75.

Helm, Georg, Grundzüge der mathematischen Chemie. Energetik der chemischen Erscheinungen. Mit 17 Figuren im Text. gr. 8. 1894.

M. 3.—.

Hoff, J. H. van't, Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen. Deutsch bearbeitet von Theodor Paul. Mit 54 Figuren im Text. gr. 8. 1897.

M. 3.—; in Leinen geb. M. 3.50.

Laar, J. J. van, Die Thermodynamik in der Chemie. Mit einem Vorwort von J. H. van't Hoff. Mit 15 Holzschnitten. gr. 8. 1893.

M. 7.—.

Lehmann, O., Physikalische Technik, speciell Anleitung zur Selbstanfertigung physikalischer Apparate. Mit 882 Holzschnitten im Text und 17 Tafeln. gr. 8. 1885.

M. 8.—; in Halbfranz geb. M. 9.75.

Lehmann, O., Die Krystallanalyse oder die chemische Analyse durch Beobachtung der Krystallbildung mit Hülfe des Mikroskops mit teilweiser Benutzung seines Buches über Molekularphysik. Mit 73 Figuren im Text. gr. 8. 1891.

M. 2.—.

Roozeboom, H. W. Bakhuis, Die Bedeutung der Phasenlehre. Vortrag, gehalten in der 72. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Aachen, September 1900. Mit 6 Figuren im Text. gr. 8. 1900.

M. —.80.

Wolfrum, A. Chemisches Praktikum. I. Teil. Analytische Übungen Mit 25 Figuren im Text.

In Leinen geb. M. 10.—.

Bildnisse hervorragender Chemiker und Physiker
in Heliogravüre. Format gr. 8. Je M. 1.50.

C. L. Berthollet.
J. Berzelius (Stahlstich).
Robert Bunsen.
Sadi Carnot.
R. Clausius.
John Dalton (Stahlstich).
G. Th. Fechner's Denkmal im Rosenthal zu Leipzig.
J. Willard Gibbs.
C. M. Guldberg und P. Waage.
H. v. Helmholtz, im 40. Lebensjahr.

H. v. Helmholtz, im Alter.
W. Hittorf.
J. H. van 't Hoff.
Aug. Horstmann.
Herm. Kopp.
Hans Landolt.
Ernst Mach.
Franç.-Mar. Raoult.
Jerem. Benj. Richter.
Carl. Wilh. Scheele.
F. Wöhler.

Bei Bezug der ganzen Serie tritt eine Ermässigung des Preises auf M. 1.20 für jedes Bild ein.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Schriften von Wilhelm Ostwald.

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie

elementar dargestellt.

Dritte vermehrte Auflage. 8. 1901. M. 5.—; in Leinen geb. M. 5.80.

Grundlinien der anorganischen Chemie.

Mit 122 Textfiguren.

8. 1900. In Leinen gebunden M. 16.—, in Halbfranz M. 18.—.

Grundriss der allgemeinen Chemie.

Dritte umgearbeitete Auflage.

Mit 57 Textfiguren.

8. 1899. M. 16.—; in Leinen geb. M. 17.20, in Halbfranz M. 18,50.

Lehrbuch der allgemeinen Chemie.

In zwei Bänden.

Zweiten Bandes zweiter Teil: Verwandtschaftslehre.

Zweite umgearbeitete Auflage. gr. 8.

Bisher sind erschienen:

Erste Lieferung:	Bogen 1—13 mit Figur 1.	1896.	M. 5.—.
Zweite	„ Bogen 14—26 mit Figur 2—32.	1897.	M. 5.—.
Dritte	„ Bogen 27—38 mit Figur 33—70.	1898.	M. 4.60.
Vierte	„ Bogen 39—52 mit Figur 71—152.	1899.	M. 5.40.

Der zweite Teil des II. Bandes wird mit der im Sommer 1902 erscheinenden 5. Lieferung vollständig vorliegen. Das Erscheinen eines dritten Teils des zweiten Bandes, welcher das ganze Werk zum Abschluss bringt, ist in Aussicht genommen.

Band I und II, 1. Teil sind in der zweiten Auflage vergriffen.

Das physikalisch-chemische Institut der Universität Leipzig

und die Feier seiner Eröffnung am 3. Januar 1898.

Mit 2 Tafeln in Lichtdruck. gr. 8. 1898. M. 2.40.

Briefwechsel zwischen J. Berzelius und F. Wöhler.

Im Auftrage der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen
mit einem Kommentar von J. v. Braun

herausgegeben von

O. Wallach.

Zwei starke Bände. Mit den Bildnissen Berzelius' und Wöhlers.
gr. 8. 1901. M. 40.—; in Halbfranz geb. M. 46.—.

Aus den Urteilen:

„Wieder hat der Berichterstatter die angenehme Aufgabe, Nachricht von einem fundamentalen Werk zu geben, durch welches unsere Kenntnis der geschichtlichen Entwicklung der Chemie in einer ihrer bedeutungsvollsten Perioden bereichert wird. . . . Unter den mehreren Gaben ähnlicher Art aus der gleichen Zeit ist der vorliegende Briefwechsel eine der wertvollsten. . . . Alles dieses und noch vielmehr muss aber der Leser selbst in den beiden schön gedruckten Bänden aufsuchen. Es ist nur noch zu erwähnen, dass das Verständnis durch sorgfältige erklärende Anmerkungen sehr erleichtert worden ist. . . . Die Wiedergabe der schwedisch geschriebenen Briefe von Berzelius in deutscher Sprache durch die Übersetzerin und den Herausgeber verdienen alles Lob. . . . Hiermit dürfte genug gesagt sein, um jedem Chemiker, der ein persönliches Interesse an seiner Wissenschaft nimmt, das Studium dieser beiden Bände wärmstens ans Herz zu legen.“

(**Wilhelm Ostwald** in der Zeitschrift f. phys. Chemie 39, 381.)

„Das Erscheinen dieses Werkes ist schon seit längerer Zeit mit Spannung erwartet worden. . . . Mit Recht erwartete man in der Veröffentlichung des gesamten umfangreichen Briefwechsels zwischen beiden ein Quellenwerk ersten Ranges für die Geschichte unserer Wissenschaft. Als ein solches erweist sich denn auch der nun erschienene, zwei starke Bände füllende Briefwechsel. . . . Das Werk ist sehr schön ausgestattet. . . . Einer besonderen Empfehlung bedarf ein derartiges Werk nicht; dasselbe wird auch ohne dieselbe seinen Weg in die Bibliotheken aller derer finden, welche sich für die Geschichte unserer Wissenschaft interessieren.

(**Otto Witt** in der Chemischen Industrie 1902, Nr. 4.)



